

ALESSANDRA NOVAIS BASSETTO BERTON

**ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE *o*-AMINOFENOL E
CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FORMADOS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, no setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lílíana Micaroni

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucía Helena Mascaro Sales

**CURITIBA
2005**

*Dedico esta tese aos meus amados pimpolhos (Bruno, Gustavo e Gabriel), que me
dão forças para continuar lutando;
Aos meus pais pelas palavras de incentivo constante;
Ao meu esposo pelas discussões científicas e apoio eterno;
A Deus por me ajudar a alcançar sempre minhas metas.*

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dr^ª. Lilitana Micaroni e à Prof^ª. Dr^ª. Lucia Helena Mascaro, pela orientação.

Aos amigos do LEAP, em especial à Prof^ª. Dr^ª. Regina Maria de Queiroz Mello e à amiga Francielly C. Charan, por terem contribuído muito com as etapas deste trabalho. Aos amigos Emerson da Costa Rios pelas constantes ajudas no computador e Rodrigo Santos pelas risadas e à amiga Daiane Fossatti pelas discussões sobre polímeros condutores. Aos amigos que já se foram Adriana Capella, Alexsandro Zimmer, Luciana S. Sanches e Fábio Ricardo Bento, Vinícius G. Celante entre outros que me ajudaram com seu companheirismo e coleguismo.

À amiga Cláudia Marino pelas palavras de incentivo e apoio a este trabalho e pelas conversas prazerosas sobre filhos e casa.

À amiga e técnica Adriane Silmara Ribeiro por ajudar em alguns ajustes experimentais.

Aos Profs. Dr. Antônio Sálvio Mangrich, Dr. Wido H. Schereiner, Dr. Ivo A. Hümmelgen, Dr^ª. Lucimara S. Roman, Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin e Dr. João Batista Marques Novo por terem colaborado com a disponibilidade de tempo e equipamentos que foram primordiais para as caracterizações dos filmes poliméricos. (EPR, XPS, medidas elétricas, AFM, Difração de Raios-X e medidas de Fluorescência).

Aos colegas Geraldo R. Fridermann, Cássio Morilla dos Santos, Rogério Toniolo, João Jorge Klein, Carla Daniele Canestraro, Laiz Valgas de Castilhos, Karla Harttman, Joseane Valente Gulmine, Gisele Giovana do Couto, Adriane do Rosário, Vitor Ângelo Fonseca Deichmann, Heron Vrabel por terem cedido muito do seu tempo para as caracterizações das minhas amostras.

Ao aluno Marcos Antonio de Oliveira por desenhar o possível mecanismo da eletrocopolimerização.

Ao técnico Mauro Fernandes do Instituto de Química da USP – São Carlos do CAQI (Centro de análises química e instrumentais) que colaborou muito para que as análises de FTIR do copolímero e das soluções fossem feitas sempre sugerindo idéias que tornaram possíveis essas análises.

Ao Departamento de Materiais do LACTEC pela colaboração nas medidas de raios-

X, MEV, TG, DTA e FTIR em especial ao Orlando Baron, Karla Harttman, Sérgio Henke e Gabriel P. de Souza.

À Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Biason Gomes por ter colaborado muito na melhoria deste trabalho com suas sugestões durante todas as correções dos relatórios parciais e também como membro da banca da qualificação.

À Prof^a Dr^a. Elisabete Santiago e à Prof^a. Dr^a. Regina Maria de Queiroz Mello com suas inúmeras sugestões feitas como membros da banca da qualificação.

A todo pessoal do Departamento de Química que tornou possível de alguma forma a realização deste Doutorado.

Ao Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz que está acreditando no meu trabalho a ponto de aceitar ser meu supervisor no Pós-Doutorado.

Aos membros da banca examinadora desta tese.

Ao meu esposo pela colaboração em várias etapas do meu trabalho.

Aos meus pais por sempre me incentivarem.

Aos meus familiares que são uma dádiva para os poucos momentos de lazer fora de Curitiba e com um pouco de calor, em especial ao tio Ricardo, a Yara, a prima Ciça, ao mano Marquinhos, a Roberta, a vovó Maria, nossa querida bisa.

Aos meus sogros D. Maria e Seu Brás que muito me apóiam nas horas em que preciso de ajuda com as crianças para continuar o meu trabalho.

Aos meus cunhados e cunhadas que sempre estão prontos a ajudar nos poucos momentos de descanso que tenho.

Aos meus filhos que me faziam esquecer que tinha que escrever a tese e que tinha data prevista para a defesa, tamanha as peraltices dos finais de semana e das noites mal-dormidas. Mas que eram acima de tudo o incentivo maior para continuar tentando.

Às agências financiadoras: CAPES, CNPQ e Fundação Araucária.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE ESQUEMAS	XII
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.Revisão Bibliográfica.....	1
1.2. Propriedades dos Polímeros Condutores Intrínsecos	2
1.3. Mecanismo de Condução	3
1.5. Aplicações e propriedades.....	13
1.6. Copolímeros	14
CAPÍTULO II	17
OBJETIVOS.....	17
CAPÍTULO III	18
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	18
1. Materiais e Reagentes.....	18
1.1. Materiais.....	18
1.2. Limpeza dos Eletrodos de trabalho.....	18
1.2.1. Eletrodos de ITO, FTO e TO	18
1.2.2. Eletrodos de platina	19
2. Metodologia	19
2.1. Síntese potenciodinâmica	19
2.2. Síntese galvanostática.....	23
2.3. Polimerização Química.....	26
3. Técnicas e equipamentos.....	26
3.1. Voltametria Cíclica, Cronopotenciometria e Cronoamperimetria.....	26
3.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	27
3.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	29
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
3.5. Microscopia de Força Atômica	31
3.6. Difração de Raios-X	31

3.7. Espectroscopia de Infravermelho.....	33
3.8. Espectroscopia de U.V. – Visível.....	34
3.9. Espectroscopia de Fluorescência	34
4.0. Análise térmica e gravimétrica	35
4.1. Medidas Elétricas.....	36
 CAPÍTULO IV.....	 39
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
1. Polimerização do o-aminofenol	39
1.1. Polimerização eletroquímica por voltametria cíclica	39
1.2. Resposta Voltamétrica.....	43
1.3. Polimerização química e suas caracterizações	45
2. Bcamadas Poliméricas sintetizadas eletroquimicamente.....	53
2.1. Polimerização de o-aminofenol sobre polianilina	54
2.2. Resposta Voltamétrica da bicamada de POAF sobre PANI	56
2.3. Polimerização de anilina sobre poli(o-aminofenol).....	57
2.4. Resposta voltamétrica da bicamada de PANI sobre POAF.....	58
2.5. Comparação das bicamadas.....	60
3. Copolímeros sintetizados eletroquimicamente e sua caracterização eletroquímica.....	61
4. Síntese galvanostática e caracterização dos filmes de POAF, PANI e copolímero.....	72
5. Formação de copolímeros com diferentes concentrações de OAF e seus espectros de UV-visível.....	80
6. Caracterização dos filmes por MEV	89
7. Caracterização dos filmes por AFM.....	93
8. Caracterização dos filmes por RPE.....	96
9. Caracterização dos filmes por XPS	105
10. Caracterização dos filmes por FTIR	120
11. Esquema da Copolimerização	128
12. Aplicações	132
12.1. Medidas Elétricas.....	132
12.2. Medidas de Fluorescência.....	136
12.3. Medidas espectroeletroquímicas.....	138
 CAPÍTULO V.....	 144
CONCLUSÕES.....	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt em solução de HCl/NaCl nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ , e do POAF formado no mesmo meio eletrolítico, com concentração de OAF de 1mmolL ⁻¹ depositado sobre Pt, a 50 mV/s. A última voltametria é o ciclo de número 200.	41
Figura 2. Voltametrias cíclicas obtidas para polimerização de 0,001 M de o-aminofenol sobre Pt em meio de H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ , a 5mV/s.	42
Figura 3. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt em solução de H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ , com a presença e na ausência de o-aminofenol na concentração de 1 mmolL ⁻¹ a 5 mV/s.	43
Figura 4. Voltametrias obtidas na formação e ciclagem do filme de POAF sobre Pt em meio de H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 50 mV/s.	45
Figura 5. Voltametrias da formação do polímero obtido a partir da água-mãe da polimerização química sobre platina a 50 mV/s (50 ciclos).	46
Figura 6. Resposta voltamétrica do polímero POAF obtido a partir da água-mãe em meio de ácido clorídrico 0,2M sobre platina, a 5 mV/s.	47
Figura 7. Espectro de RPE do produto obtido da polimerização química. O pó foi introduzido num tubo de quartzo de 4 mm.	48
Figura 8. Curvas resultantes da análise térmica gravimétrica e sua diferencial do produto obtido pela polimerização química em atmosfera de oxigênio.	49
Figura 9. Curvas resultantes da análise térmica gravimétrica e sua diferencial do oxidante BaMnO ₄ em atmosfera de oxigênio.	50
Figura 10. Micrografia do produto obtido em forma de pó na polimerização química do OAF.	50
Figura 11. Difrátograma do produto obtido na polimerização química sobre porta amostra de alumínio.	51
Figura 12. Difrátogramas do produto obtido na polimerização química e do BaMnO ₄ sobre porta amostra de alumínio.	52
Figura 13. Espectro de infravermelho do produto obtido na polimerização química.	53
Figura 14. Voltamogramas cíclicos (a) da resposta de um filme de PANI depositado sobre Pt em meio de HCl 0,5molL ⁻¹ , 100 mV/s e (b) dos primeiros ciclos de formação de POAF sobre PANI depositado sobre Pt em meio de HCl 0, 1 molL ⁻¹ e de NaCl 0,4 molL ⁻¹ , 5 mV/s.	55
Figura 15. Voltametrias obtidas da formação do filme de POAF sobre PANI: primeiros ciclos (ciclo número 1 ao ciclo número 10) e últimos ciclos (ciclo número 31 ao ciclo número 40) a 5 mV/s em meio de HCl/NaCl na concentração de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹	56
Figura 16. Voltametrias obtidas da formação do filme de POAF sobre PANI (aproximadamente 130 ciclos) e sua resposta voltamétrica em meio de HCl/NaCl na concentração de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹	57
a 5 mV/s.	57
Figura 17. Voltametrias obtidas da formação do filme de PANI sobre POAF: primeiros ciclos (ciclo número1 ao ciclo número10) e últimos ciclos (ciclo número 61 ao ciclo número 70) a 100 mV/s em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹	58
Figura 18. Voltamograma de formação do filme de PANI sobre POAF (ciclo número 70) e a sua resposta voltamétrica em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ a 100mV/s.	59
Figura 19. Voltamogramas das respostas voltamétricas do filme de POAF (após aproximadamente 200 ciclos) em meio de HCl 0,1molL ⁻¹ e NaCl 0,4 molL ⁻¹ e do filme de PANI sobre POAF em meio HCl 0,5 molL ⁻¹ ambos a 5 mV/s.	59

Figura 20. Voltametrias comparativas obtidas da formação do filme de POAF e PANI e bicamadas em meios ácidos.	61
Figura 21. Voltametrias de formação do copolímero PANI - POAF (20 ciclos) sobre Pt em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ , o-aminofenol 1 mmolL ⁻¹ e anilina 0,1 molL ⁻¹ a 50 mV/s.	62
Figura 22. Voltametrias de formação do copolímero PANI – POAF (referentes aos ciclos de números 21 ao 28) em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ a 5 mV/s.	63
Figura 23. Voltamogramas cíclicos da formação da PANI (50 ciclos aproximadamente) sobre Pt a 100 mV/s e último ciclo de formação do copolímero (ciclo número 28) sobre Pt a 5 mV/s ambos em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹	64
Figura 24. Voltametrias da ciclagem de copolímero e do último ciclo da formação do copolímero (ciclo número 28) em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ a 5 mV/s.	65
Figura 25. Respostas voltamétricas do copolímero em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ , do POAF em meio de H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ e da PANI em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ todos a 50 mV/s.	66
Figura 26. Respostas voltamétricas do copolímero, da bicamada PANI sobre POAF em HCl 0,5 molL ⁻¹ e da bicamada POAF sobre PANI em meio de HCl / NaCl 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 50, 100 e 5 mV/s, respectivamente.	67
Figura 27. Voltametrias cíclicas obtidas da formação do filme de copolímero PANI-POAF (20 ciclos) sobre Pt em meio de HCl/NaCl nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 50 mV/s.	68
Figura 28. Voltametrias cíclicas obtidas da formação do filme de copolímero (referentes aos ciclos de número 21 ao 29) sobre Pt em meio de HCl/NaCl nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 5 mV/s.	69
Figura 29. Voltametrias da ciclagem de copolímero e do último ciclo da formação do copolímero (ciclo número 29) obtido sobre Pt em meio HCl/ NaCl nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 5 mV/s.	70
Figura 30. Resposta voltamétrica do copolímero em meio HCl/NaCl nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 5 mV/s e da PANI em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ a 50 mV/s.	71
Figura 31. Respostas voltamétricas do copolímero em HCl/NaCl nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 5 mV/s, da bicamada POAF sobre PANI em HCl/NaCl nas concentrações de 0,1 molL ⁻¹ e 0,4 molL ⁻¹ a 5 mV/s e da bicamada PANI sobre POAF em HCl 0,5 molL ⁻¹ a 100 mV/s.	72
Figura 32. Cronopotenciogramas de formação do copolímero, da PANI e do POAF sobre FTO a 0,5 mA cm ⁻² em meio de OAF 0,01 molL ⁻¹ / ANI 0,01 molL ⁻¹ / HCl 0,1 molL ⁻¹ , ANI 0,1 molL ⁻¹ / HCl 0,5 molL ⁻¹ e OAF 0,01 molL ⁻¹ / H ₂ SO ₄ 0,1 molL ⁻¹ respectivamente.	74
Figura 33. Cronopotenciograma de formação (a) do POAF, e (b) do copolímero PAN-POAF obtido na razão 1:1 (0,01 molL ⁻¹ de OAF e 0,01 molL ⁻¹ de ANI) sobre Pt, TO, ITO e FTO a 0,5 mA cm ⁻²	76
Figura 34. Respostas voltamétricas do copolímero em meio de HCl 0,1 molL ⁻¹ , da PANI em meio de HCl 0,5 molL ⁻¹ e do POAF em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 molL ⁻¹ todos a 50 mV/s sobre FTO.	77
Figura 35. Espectros de U.V. - visível do POAF, da PANI e do copolímero PANI – POAF formado galvanostaticamente sobre ITO.	78
Figura 36. Cronopotenciogramas (j = 0,5 mA cm ⁻²) de formação do POAF de 1250 mC/cm ² de densidade de carga, sobre diferentes substratos: TO e FTO em meio não aquoso (LiClO ₄ / acetonitrila).	80
Figura 37. Voltametrias cíclicas iniciais (10 ciclos) de formação do copolímero PANI-POAF sobre ITO na concentração de OAF de 0,005 molL ⁻¹ , de ANI 0,1 molL ⁻¹ , de NaCl 0,4 molL ⁻¹ e de HCl 0,1 molL ⁻¹	82

Figura 38. Voltametrias cíclicas iniciais (10 ciclos) de formação do copolímero PANI-POAF sobre ITO na concentração de OAF de $0,05 \text{ molL}^{-1}$, de ANI $0,1 \text{ molL}^{-1}$, de NaCl $0,4 \text{ molL}^{-1}$ e de HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.	83
Figura 39. Voltamogramas de formação do copolímero PANI-POAF sobre ITO na concentração de OAF de $0.005 \text{ M molL}^{-1}$ a 50 mV/s . Correspondentes aos ciclos de número 10 ao 150.	84
Figura 40. Comparação da voltametria de resposta eletroquímica do copolímero PANI-POAF em meio de HCl/NaCl sobre ITO a 50 mV/s com a voltametria de resposta eletroquímica da PANI em meio ácido. Eletrólito de síntese do copolímero ANI $0,1 \text{ molL}^{-1}$ /OAF $0,03 \text{ molL}^{-1}$ / NaCl $0,4 \text{ molL}^{-1}$ /HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.	85
Figura 41. Cronopotenciogramas ($j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$) de formação do copolímero PANI-POAF (3000 mC/cm^2) sobre FTO em diferentes concentrações de OAF em meio de HCl/NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ respectivamente.	86
Figura 42. Espectros de U.V.-visível dos copolímeros com diferentes concentrações de OAF (a) dopados (b) desdopados comparados aos espectros da PANI e POAF todos depositados galvanostaticamente sobre ITO.	88
Figura 43. Micrografias dos filmes de (a) POAF formados galvanostaticamente com densidade de carga de 1000 mC/cm^2 com solução de <i>o</i> -aminofenol / H_2SO_4 sobre ITO e de (b) PANI sobre Pt com solução de anilina / HCl.	90
Figura 44. Micrografia do filme de POAF despregado do ITO formado com solução de <i>o</i> -aminofenol/ H_2SO_4 , por voltametria cíclica, 330 ciclos.	91
Figura 45. Micrografia do filme (fino) de copolímero 1/1 polimerizado eletroquimicamente sobre platina.	92
Figura 46. Micrografia do filme (mais espesso) de copolímero 1/1 polimerizado eletroquimicamente sobre ITO.	92
Figura 47. Micrografia do filme de copolímero obtido por voltametria cíclica, a partir da solução de ANI/OAF/ HCl nas concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$ / 1 mmolL^{-1} / $0,5 \text{ molL}^{-1}$ sobre Pt.	93
Figura 48. Micrografia de força atômica para o filme de POAF, preparado com densidade de carga de 790 mC cm^{-2} .	94
Figura 49. Micrografia de força atômica para o filme de copolímero, preparado por voltametria cíclica.	95
Figura 50. Contraste de fase para o filme de copolímero sobre ITO.	96
Figura 51. Espectros de RPE do POAF, da PANI e do copolímero PANI – POAF todos depositados em placas de platina e introduzidos em um tubo de quartzo de 10 mm .	98
Figura 52. Comparação dos espectros de RPE de filmes de POAF depositados sobre placas de platina com densidade de carga de 4000 mC/cm^2 .	99
Figura 53. Espectros de RPE do POAF, da PANI e do copolímero PANI - POAF em diferentes proporções de ANI e OAF todos depositados sobre placas de platina.	100
Figura 54. Sinal amplificado do radical livre de RPE do POAF, da PANI e do copolímero PANI - POAF em diferentes proporções de ANI e OAF todos depositados sobre placas de platina.	101
Figura 55. Sinal do radical livre de EPR do copolímero PANI - POAF com maior concentração de ANI e menor de OAF em amostras feitas nas mesmas condições, com densidade de carga 1000 mC / cm^2 .	102
Figura 56. Sinal do radical livre de RPE do copolímero PANI - POAF com maior concentração de OAF e menor de ANI em amostras feitas nas mesmas condições, com densidade de carga 4000 mC/ cm^2 .	102
Figura 57. Sinal do radical livre de RPE do copolímero PANI - POAF com concentração de OAF e de ANI iguais em amostras feitas nas mesmas condições, com densidade de	

carga 4000 mC / cm ² .	103
Figura 58. Comparação dos espectros de RPE do material obtido pela polimerização química e eletroquímica.	104
Figura 59. Espectro de XPS total para o copolímero PANI-POAF 1:1 depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.	106
Figura 60. Espectro de XPS do C1s do copolímero PANi-POAF depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.	107
Figura 61. Espectro de XPS do N1s do copolímero PANI-POAF depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.	107
Figura 62. Espectro de XPS do O1s do copolímero PANI-POAF depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.	108
Figura 63. Espectro de XPS do C1s do copolímero deconvoluido em quatro picos A, B, C e D.	109
Figura 64. Espectro de XPS do N1s do copolímero deconvoluido em picos A, B e C.	110
Figura 65. Espectro de XPS do O1s do copolímero deconvoluido em picos A e B.	111
Figura 66. Espectro de XPS total para o polímero POAF depositado sobre platina.	112
Figura 67. Espectro de XPS total para o polímero PANI depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,5 eV.	112
Figura 68. Espectros de XPS do C1s, N1s e O1s do POAF.	115
Figura 69. Espectro de XPS do C1s do POAF deconvoluido em picos A,B, C e D.	116
Figura 70. Espectro de XPS do N1s do POAF deconvoluido em picos A, B e C.	117
Figura 71 - Espectros de XPS do C1s, N1s, O1s da PANI.	118
Figura 72. Espectro de XPS do N1s da PANI deconvoluido nas curvas A, B, C e D.	119
Figura 73. Espectro de FTIR da solução após a síntese do POAF, por voltametria cíclica, com 303 ciclos.	122
Figura 74. Espectro de FTIR da solução após a síntese do copolímero PANI-POAF, por voltametria cíclica, com 2000 ciclos.	123
Figura 75. Espectros de FTIR (a) do AFZ obtido quimicamente, (b) do POAF obtido eletroquimicamente e (c) do copolímero obtido eletroquimicamente.	124
Figura 76. Espectros de FTIR (a) da solução de síntese eletroquímica do copolímero, (b) da solução de síntese eletroquímica do POAF e (c) do AFZ.	125
Figura 77. Espectro de FTIR do POAF obtido eletroquimicamente por voltametria cíclica.	127
Figura 78. Espectro de FTIR do copolímero obtido eletroquimicamente por voltametria cíclica.	128
Figura 79. Medidas elétricas feitas do dispositivo Au/PANI-POAF/Al.	133
Figura 80. Curva de corrente vs tensão do dispositivo TO/POAF/Al.	134
Figura 81. Dados de I(V), da figura 80, em escala logarítmica, do dispositivo TO/POAF/Al.	135
Figura 82. Espectros de fluorescência do copolímero PANI-POAF com concentração de ANI/OAF de 0,01 molL ⁻¹ e 0,01 molL ⁻¹ (excitado a 320 nm), do POAF com concentração de 0,01 molL ⁻¹ de OAF (excitado a 323 nm) e da PANI com concentração 0,1 molL ⁻¹ (excitado a 293 nm).	137
Figura 83. Espectros de fluorescência de filmes de POAF, com diferentes espessuras em função da carga obtida.	138
Figura 84. Espectros de absorção do filme de poli(o-aminofenol) em solução H ₂ SO ₄ 0,1M em diferentes potenciais, de -0,3 a 1, 3 V.	139
Figura 85. Espectros de absorção do filme de poli(o-aminofenol) em solução H ₂ SO ₄ 0,5M, em diferentes potenciais, de -0,3 a 1,3 V.	140
Figura 86. Espectros de absorção do filme de poli(o-aminofenol) em solução H ₂ SO ₄ 0,5M em diferentes potenciais, de +1,3 a - 0,3 V vs Ag/AgCl.	141

Figura 87. Representação do salto de potencial aplicado.....	142
Figura 88. Respostas ópticas (%T _{440nm}) do poli(o-aminofenol) referente ao salto duplo de potencial em experimento de espectrocronoamperometria (a) em solução eletrolítica de H ₂ SO ₄ 0,5 M (b) em solução eletrolítica de H ₂ SO ₄ 0,1 M.	143

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estrutura de bandas para a forma trans-poliacetileno, contendo as formas solitônicas: (A) carregada positivamente, (B) neutra e (C) carregada negativamente.....	6
Esquema 2. Estruturas do polipirrol e esquema do modelo de bandas para (A) polímero neutro, (B) pólaron e (C) bipólaron.....	8
Esquema 3. Estruturas A- 3-aminofenoxazona e B- unidades de fenoxazina.	9
Esquema 4. Mecanismo provável da eletropolimerização do OAF.....	10
Esquema 5. Estruturas prováveis do POAF (A) forma reduzida e (B) forma oxidada.	11
Esquema 6. Estrutura planar do substrato de vidro. A: com contato transparente de FTO ou TO e B;.....	38
Esquema 7 . Mecanismo proposto de eletrocopolimerização da anilina com o o-aminofenol.....	130
Esquema 8 . Mecanismo proposto de eletrocopolimerização da anilina com o AFZ.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quadro das soluções e das concentrações utilizadas para a formação dos filmes de POAF, PANI e copolímero PANI – POAF por voltametria cíclica e correspondentes técnicas utilizadas.	23
Tabela 2. Quadro das soluções e das concentrações utilizadas para a formação dos filmes de POAF, PANI e copolímero PANI-POAF formados galvanostaticamente e correspondentes técnicas utilizadas.	25
Tabela 3. Parâmetros g encontrados para cada amostra de copolímero nas diferentes proporções, para a PANI, para o POAF e para o AFZ.	104
Tabela 4. Proporções de C1s, N1s e O1s nos polímeros estudados.....	114
Tabela 5. Proporções de aminas, iminas e nitrogênio carregado nos polímeros estudados	120
Tabela 6. Relação das deformações axiais e angulares mais prováveis presentes nos compostos analisados.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS

3-aminofenoxazona - AFZ
3-aminophenoxazone - APZ
BC: banda de condução
BV: banda de valência
Difração de Raios -X - DRX
Eletrodo de Calomelanos Saturado - ECS
Eletrodo de óxido de estanho -TO
Eletrodo de óxido de estanho dopado com Flúor - FTO
Eletrodo de óxido de estanho e índio - ITO
Eletronic Paramagnetic Ressonance - EPR
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - ESCA
Energia do *gap* - E_g
Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X ou X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS
Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR
light emitter diode - LED's
Polianilina - PANI
Poli (*o*-aminofenol) - POAF
Poli (*o*-aminophenol) - POAP
Poli (*p*- fenilenovinileno) - PPV
Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV
Microscopia de Força Atômica - AFM
Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE
Ressonância de Spin Eletrônico - RSE

Resumo

No presente trabalho realizou-se a síntese eletroquímica de filmes poliméricos de poli(*o*-aminofenol), POAF, um polímero ainda pouco explorado. Após a formação dos filmes, estes foram caracterizados por várias técnicas: eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, espectroscópicas, como de UV-visível, de fluorescência, de ressonância paramagnética eletrônica, de infravermelho e de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, além de medidas elétricas. A partir dessas caracterizações foi possível sugerir algumas aplicações para esses filmes, como em dispositivos eletrocrômicos e emissores de luz. Também, foi realizada a polimerização química do *o*-aminofenol e as caracterizações do produto obtido indicam a formação do intermediário 3-aminofenoxazona (AFZ), o qual é considerado o monômero da polimerização eletroquímica. A fim de melhorar os aspectos de homogeneidade e espessura dos filmes de POAF, foram sintetizados eletroquimicamente bicamadas de polianilina (PANI) e POAF e o copolímero PANI-POAF. Através das caracterizações dos filmes de POAF e de copolímero foi possível entender melhor o mecanismo de formação desses polímeros, as estruturas de suas cadeias e suas propriedades. Para verificar como a razão entre os monômeros afetava as propriedades do copolímero formado, foram sintetizados copolímeros mantendo-se a concentração de anilina constante e variando-se a concentração de *o*-aminofenol. Pelas caracterizações feitas por U.V.-visível destes copolímeros foi possível verificar que a melhor razão entre os monômeros para formação de filmes homogêneos é de 0,1M de ANI e de baixas concentrações de OAF na ordem de 0,01M ou menos.

Abstract

In the current work the electrochemical synthesis of polymeric films of poly(*o*-aminophenol), POAP, which is still a barely studied polymer, has been carried out. After the films formation, they were characterized by the techniques: Electrochemistry, Scanning Electronic Microscopy, Atomic Force Microscopy and the followings spectroscopy techniques: Visible UV, Fluorescence, Electronic Paramagnetic Resonance, IR, X-Ray photoelectronic. In addition they were characterized by electrical measures. Once it was characterized it was possible to suggest some applications to these films, such as their use in electrochromic and light emitting devices. The chemical polymerization of *o*-aminophenol was also carried out and the characterizations of the given product indicate the 3-aminophenoxazone (APZ) intermediate formation which is considered as the electrochemical polymerization monomer. In order to improve the POAP film homogeneity and thickness, bilayers of polyaniline (PANI) e POAP and the copolymer PANI-POAP were electrochemically synthesized. Through the POAP and copolymer films characterizations it was able to better understand these polymers formation mechanism, their chain structure and properties. In order to verify how the monomers ration impact on the copolymer properties, it was synthesized copolymers by keeping constant the aniline concentration and varying the *o*-aminophenol concentration. Through the UV-Visible characterization of these copolymers, it was able to verify that the best ration between the monomers for the formation of homogeneous films, is ANI 0.1M and OAP low concentrations in the order of 0.01M or even less.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Revisão Bibliográfica

1.1. História dos polímeros condutores intrínsecos

No início dos estudos sobre os polímeros, estes eram tidos como totalmente isolantes térmicos e elétricos¹. Entretanto, o desenvolvimento nos estudos de polímeros orgânicos com caráter condutor para aplicações tecnológicas ou pelo simples interesse de conhecer essas propriedades elétricas mais profundamente têm atraído atenção de inúmeros pesquisadores desde 1977.

O primeiro polímero que apresentou um comportamento metálico, isto é, condutor, foi o poliacetileno linear conjugado dopado, em 1977, quando MacDiarmid e colaboradores² expuseram-no na forma isolante ($\Omega = 10^{-5}$ S/cm) a agentes dopantes oxidantes e redutores, tornando-o condutor eletrônico intrínseco ($\Omega = 10^2$ S/cm).

Como consequência, o desenvolvimento do campo de polímeros condutores tem sofrido uma rápida aceleração³. Para que um polímero seja condutor de eletricidade é necessário que a cadeia polimérica possua um sistema π altamente conjugado e que os elétrons π possam ser facilmente adicionados e/ou removidos do sistema. Para um melhor desenvolvimento no campo dos polímeros condutores, é também importante um maior entendimento da relação entre a estrutura química e as propriedades elétricas destes polímeros. A obtenção dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é bastante simples, sendo o método eletroquímico o mais relatado⁴.

Em 1979 Diaz e colaboradores⁵ eletrodepositaram um filme de polipirrol de boa resistência mecânica, abrindo o caminho para intensivas sínteses e estudos de uma nova classe de materiais, os polímeros condutores heterocíclicos e aromáticos. Em meados de 1982 Garnier e Tourillon⁶ estenderam a polimerização anódica para

outros monômeros heterocíclicos como o politiofeno, polifurano, entre outros. Entre estes, o mais estudado é o politiofeno, por sua estabilidade ao ar e a água, tendo aplicações em dispositivos ópticos e baterias secundárias^{7,8,9}.

Em 1980 houve o primeiro grande interesse sobre a polianilina, quando Diaz e colaboradores¹⁰ conseguiram depositá-la sobre platina como um filme fino e, assim, algumas propriedades foram estudadas, tais como, a eletroatividade e o eletrocromismo⁷. A polianilina e seus derivados são hoje em dia muito estudados, pois estes podem ser dopados por processos não redox e por possuírem diferentes estados de oxidação, como as formas esmeraldina, pernigranilina e leucoesmeraldina.

A polimerização de anilinas substituídas tem sido estudada com o objetivo de se ter a formação de filmes poliméricos solúveis para melhoria da processabilidade e preservação das propriedades elétricas¹¹. Entretanto a eletropolimerização de monômeros benzil contendo ambos os grupos $-NH_2$ e $-OH$ é mais recente e menos explorada¹².

1.2. Propriedades dos Polímeros Condutores Intrínsecos

Uma posição de destaque no avançado campo dos materiais poliméricos é certamente ocupado pelos polímeros condutores, os quais são uma nova e fascinante classe de materiais poliméricos com propriedades eletrônicas, eletroquímicas e ópticas⁸.

Uma de suas principais características é a mudança de propriedades (ópticas e condutividade elétrica) em função do seu estado de oxidação¹³. Essa mudança de cor é conhecida como eletrocromismo, fenômeno de mudança das propriedades ópticas de um material causada pela aplicação de potencial externo. Este fenômeno ocorre em alguns óxidos de metais de transição e em várias substâncias orgânicas e é consequência das diferentes propriedades ópticas¹⁴.

Os polímeros condutores são caracterizados por uma estrutura polimérica principal de elétrons π conjugados, com a capacidade de suportar um defeito de carga eletrônica deslocalizada. Esse defeito de carga pode ser introduzido pela

remoção ou adição de elétrons, isto é, oxidação e redução respectivamente. Todo sistema de polímeros condutores permanece neutro quando as cargas da cadeia principal são compensadas pelos contra-íons do dopante. Todo esse processo de se deslocar a ligação dupla conjugada e obter a eletroneutralidade da cadeia polimérica pela adição de contra-íons é denominado de dopagem, e este processo é muitas vezes o responsável pela característica condutora destes polímeros ^{15,16}. A natureza e a extensão da dopagem tem uma forte influência sobre as propriedades ópticas e eletrônicas do polímero.

1.3. Mecanismo de Condução

A condução em polímeros condutores (ou polímeros conjugados) pode ocorrer por mecanismos distintos definidos na literatura como formação de sólitons, pólarons e bipólarons, que são defeitos de carga introduzidos na cadeia polimérica quando da ionização da mesma por um aceitador de elétron. Esses mecanismos propostos não são ainda satisfatórios para explicar a condução em todos os polímeros condutores, bem como não se constituem nos únicos modelos de condução, contudo, são os que têm maior aceitação entre os pesquisadores da área ¹⁷. Os pólarons são os radicais cátions ou radicais ânions tão conhecidos pelos orgânicos, os bipólarons são os dicátions ou diânions e os sólitons podem ser neutros (com a presença de um radical na cadeia), carregado positivamente quando a cadeia polimérica sofre uma oxidação e um sólito carregado negativamente quando a cadeia polimérica sofre uma redução ¹⁸.

A origem da condutividade dos polímeros vem dos estados de oxidação e redução, nestes estados há perda ou ganho de elétrons nas estruturas dos polímeros. Quando os polímeros estão eletricamente carregados, o contra-íon da solução eletrolítica entra na cadeia polimérica produzindo uma eletroneutralidade. Como já comentado, esses íons são freqüentemente referidos como dopantes, entretanto, este mecanismo de dopagem não é utilizado do mesmo modo que em semicondutores, onde o elemento dopante pode ser um doador de elétrons, gerando transportadores na banda de condução, ou pode ser um aceitador de

elétrons, gerando buracos na banda de valência (cargas positivas). Nos polímeros condutores os transportadores de carga são gerados dentro da cadeia do polímero, mas para facilidade e compreensão do processo, chama-se os contra-íons de dopantes ¹⁹.

O modelo de condução em polímeros condutores aceito atualmente é o que envolve a formação de pólarons e bipólarons, isto é, a formação de níveis de energia entre as bandas de condução e de valência. Neste modelo os pólarons e bipólarons estão livres para apresentarem movimentos ao longo da cadeia do polímero, resultando desta forma em condutividade eletrônica.

Quando a concentração de pólarons atinge uma quantidade em que a distância em que um se encontra do outro é equivalente a 8 comprimentos de ligação, podem ocorrer interações entre eles e haver uma conversão de pólarons a bipólarons. Isto pode se dar por interações de radicais cátions, um de cada polaron, formando uma nova ligação π , que é mais estável que os dois radicais cátions separados, devido a repulsão eletrônica exibida pelas duas cargas confinadas na mesma estrutura polimérica ¹⁸.

Para baixos níveis de oxidação, forças coulômbicas de repulsão dos pólarons carregados positivamente previnem a combinação dos radicais que poderiam levar ao bipolaron. Quando o nível de oxidação é aumentado pelo aumento da diferença de potencial aplicado, quando da polimerização eletroquímica, a concentração de pólarons aumenta, ficando muito próximos, aumentando a chance de formarem bipólarons. Neste ponto do processo de oxidação, a condutividade aumenta acentuadamente. Isto ocorre porque as componentes do radical do polaron se combinam formando a ligação π , e então as cargas positivas alcançam uma mobilidade muito alta dentro da cadeia.

Para exemplificar os defeitos de carga presentes nas cadeias poliméricas e entender o modelo de bandas aplicado para explicar o aumento da condutividade nos polímeros condutores apresenta-se o esquema 1, que mostra o poliacetileno na forma trans ser oxidado e reduzido, mostrando a variação de defeitos sólitons em sua cadeia e conjuntamente com isso é exemplificado o modelo de bandas. Posteriormente apresenta-se o esquema 2, que mostra os defeitos pólarons e

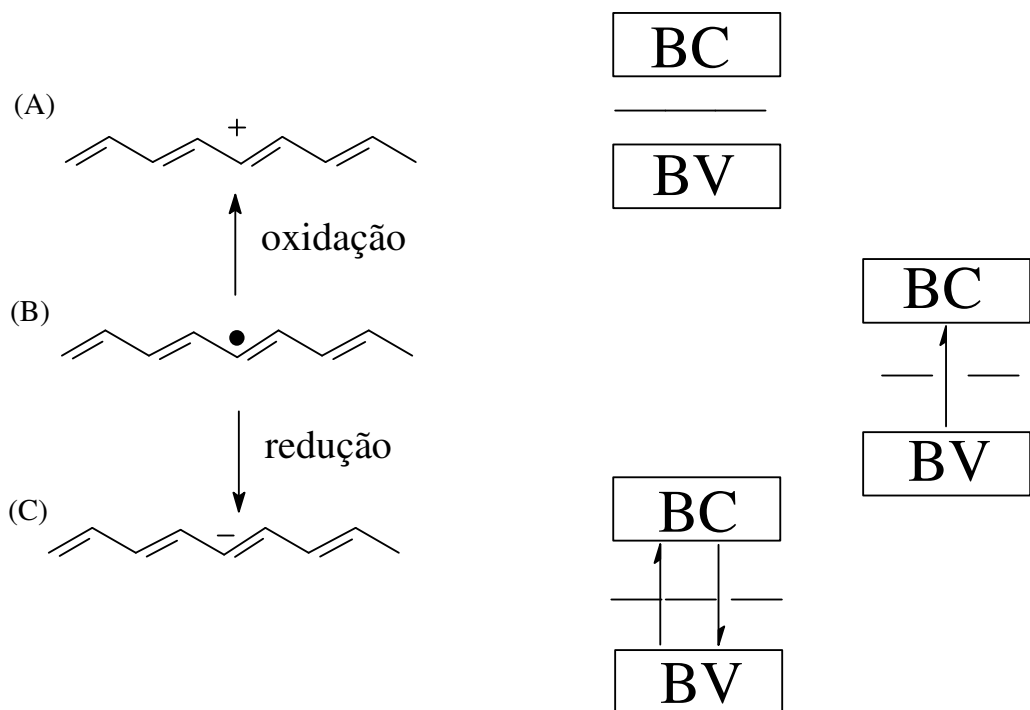
bipólarons no polímero polipirrol e como isso é exemplificado pelo modelo de bandas.

O modelo de bandas pode explicar a condutividade em polímeros condutores. Este modelo é constituído de níveis de energia mais alto ocupados, banda de valência (BV) e níveis de energia mais baixo desocupados, banda de condução (BC). A largura da banda proibida (*Bangap* ou *gap*) entre as BV e BC determina as propriedades elétricas intrínsecas do material¹⁸.

O poliacetileno diferente de outros polímeros condutores heterocíclicos tem estado fundamental degenerado, isto é, de mesma energia. Este polímero possui duas formas geométricas: poliacetileno cis e trans, que possuem mesma energia e diferem somente pela seqüência de ligações simples e duplas de carbono –carbono. Estas estruturas são equivalentes tanto quimicamente como energeticamente e podem ter uma tendência de ao longo das cadeias parte da estrutura assumir uma versão e a outra parte outra versão, isso faz com que as ligações duplas gradativamente sejam maiores que as simples, gerando uma distorção na estrutura do polímero²⁰.

No esquema 1 têm-se as três formas de sólitons existentes. A condução elétrica no poliacetileno é explicada considerando que defeitos deslocalizados, isto é, radicais, que são formados na cadeia polimérica durante a polimerização do acetileno, estes podem se mover como uma onda no poliacetileno na forma trans, sendo então um sóliton neutro ou nativo que é representado na teoria de bandas por um nível energético ocupado com um elétron no meio do *gap*¹⁸.

Através da oxidação ou redução mostradas no esquema 1 abaixo é possível adicionar ou remover elétrons originando sólitons carregados positivamente ou negativamente. Quando ocorre um sóliton positivo o nível no meio do gap é totalmente desocupada e quando ocorre um sóliton negativo este nível é duplamente ocupado, isto pode ser descrito com a formação de bandas solitônicas²⁰.



Esquema 1. Estrutura de bandas para a forma trans-poliacetileno, contendo as formas solitônicas: (A) carregada positivamente, (B) neutra e (C) carregada negativamente.

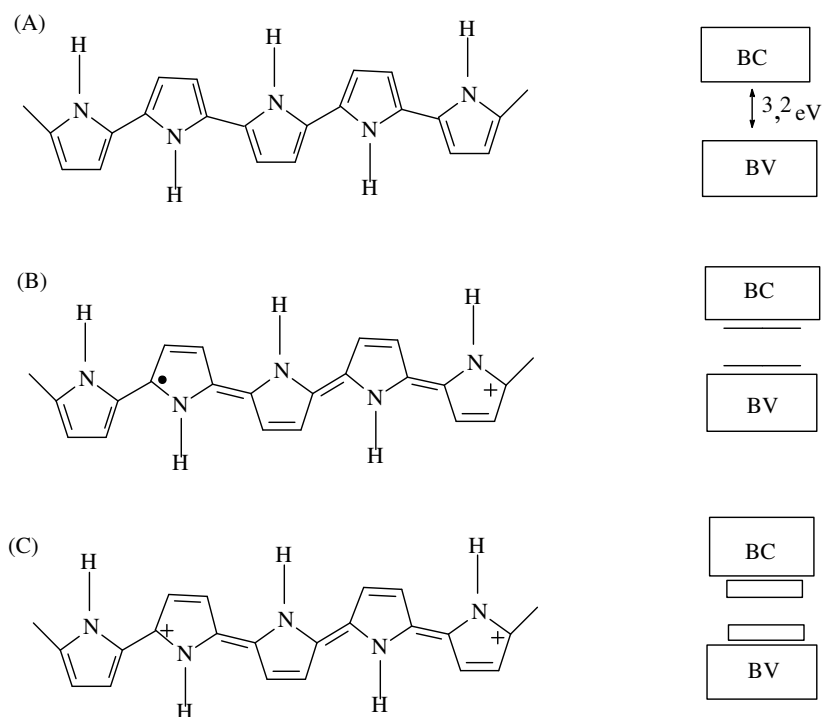
O modelo acima não explica o mecanismo de condução nos outros polímeros conjugados, os heterocíclicos, pois estes não possuem estados fundamentais degenerados.

No esquema 2 tem-se a representação dos defeitos pólarons e bipólarons para o polipirrol, que é um polímero conjugado heterocíclico. No estado não dopado o polipirrol é um condutor eletrônico pobre com energia de *gap* (E_g) de 3,2 eV, como representado pelo esquema 2 (A).

Quando os polímeros heterocíclicos são ionizados forma o pólaron que possui um elétron e uma carga. No caso do polipirrol há a formação do radical – cátion acompanhado da distorção da cadeia com a relaxação da estrutura geométrica da cadeia polimérica que leva a forma quinóide do polipirrol. Esta forma se estende por todos anéis pirrólicos²⁰ e, na teoria de bandas, isto é representado pela produção de níveis eletrônicos no meio do *gap*¹⁸, esquema 2 (B).

Quando dois radicais íons reagem exotermicamente ou quando há a remoção de um segundo elétron forma o bipólaron. No caso do polipirrol há essa remoção e

formação do bipólaron catiônico, causando uma forte distorção na cadeia. Os bipólarons são energeticamente descritos como níveis bipolarônicos sem elétrons, isto é, vazios. Quando há um alto nível de dopagem esses níveis podem se sobrepor originando bandas bipolarônicas²⁰, esquema 2 (C).



Esquema 2. Estruturas do polipirrol e esquema do modelo de bandas para (A) polímero neutro, (B) pólaron e (C) bipólaron.

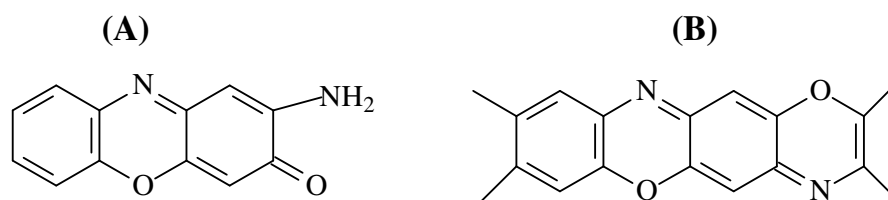
1.4. Poli (*o*-aminofenol)

O monômero *o*-aminofenol (OAF) é um dos derivados da anilina e tem sido investigado por possuir dois grupos sobre o anel benzênico: um grupo amino e um grupo hidroxila, que fornecem muito mais sítios de coordenação que podem se associar com íons metálicos para solvatação destes nas soluções^{21,22}. O crescimento dos sítios de coordenação pode promover a estabilidade química do complexo metal – polímero²³.

A polimerização do OAF leva à formação do polímero poli (*o*-aminofenol) (POAF) o qual pode ser usado como sensor para íons de metais pesados coletando, por exemplo, íons prata e esta sendo trocada por íons de mercúrio ou chumbo²⁴ e ainda na observação da atividade eletrocatalítica na redução de oxigênio dissolvido²³. Além disso, esses filmes têm aplicações no desenvolvimento de sensores

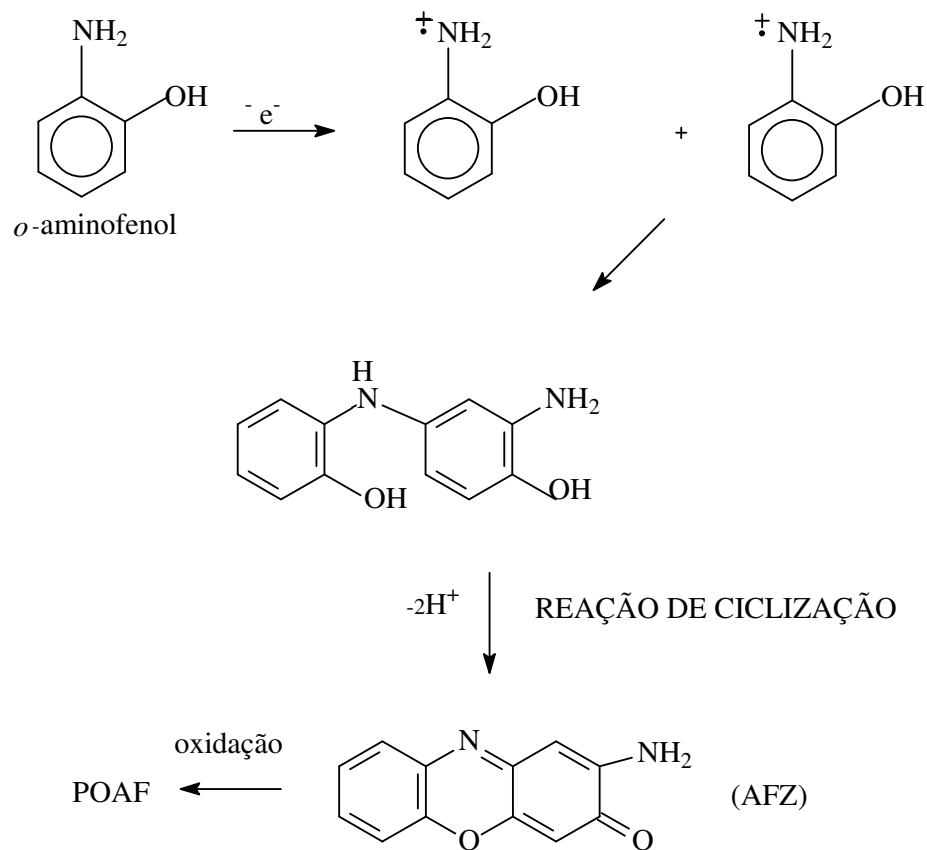
amperométricos com base nas reações redox de enzimas²⁵, como eletrodos eletrocatalisadores, como biosensores para peróxido de hidrogênio²⁶, para supressão da corrosão, baterias e aplicações fotoeletroquímicas²⁷.

Há uma controvérsia na literatura com relação às estruturas diméricas formadas depois das oxidações química e eletroquímica do OAF em meio aquoso. Reações eletrofílicas podem ocorrer na posição *meta* ou *para* no grupo -NH₂ do OAF levando a dois tipos de estruturas heteroaromáticas, mostradas abaixo (A e B). Enquanto a oxidação química de OAF leva à formação de 3-aminofenoxazona (AFZ), estrutura A^{28, 29}, reações redox envolvendo a estrutura B (unidades de fenoxazina) têm sido propostas para filmes de POAF preparados eletroquimicamente^{30,31,32}.



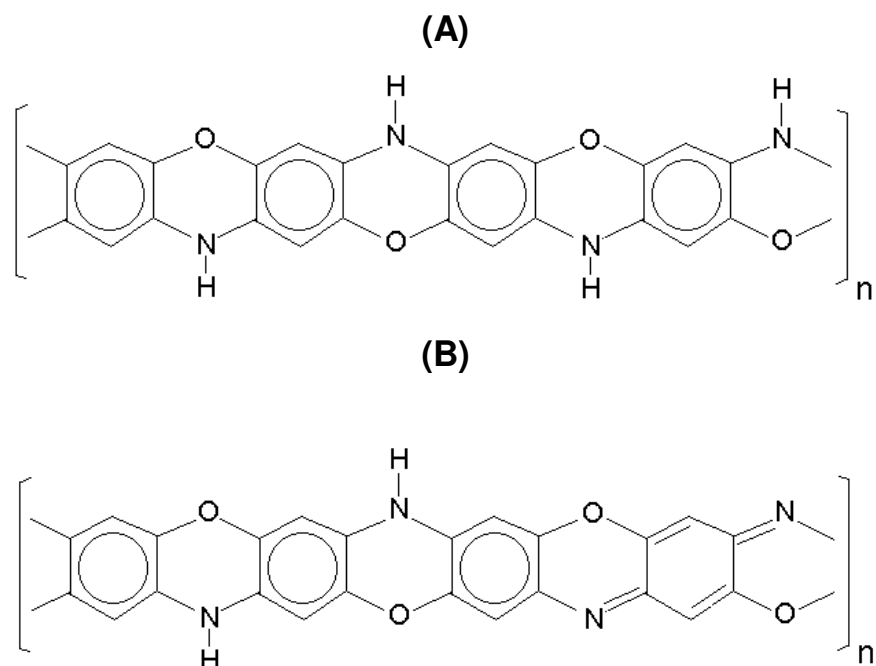
Esquema 3. Estruturas A- 3-aminofenoxazona e B- unidades de fenoxazina.

A estrutura química do POAF é na forma de escada e se baseia na repetição das unidades de fenoxazina³² (estrutura B acima). Esta estrutura resulta da reação de ciclização do dímero formado quando há a ligação de dois radicais cátions de OAF $\cdot+$, então, é formado no meio eletrolítico o AFZ que continua sofrendo oxidação até a formação do POAF³⁰. Para exemplificar a eletropolimerização do OAF um mecanismo de reações prováveis é apresentado no esquema 4.



Esquema 4. Mecanismo provável da eletropolimerização do OAF.

No esquema 5 têm-se as supostas estruturas químicas do poli (*o*-aminofenol) na forma reduzida (A) e oxidada (B) ³².



Esquema 5. Estruturas prováveis do POAF (A) forma reduzida e (B) forma oxidada.

O conhecimento do comportamento dos polímeros condutores é de grande utilidade para definir as melhores condições de utilização para uma determinada aplicação bem como determinar os pares redox existentes e propor possíveis mecanismos de condução e crescimento. A resposta eletroquímica tem sido avaliada por técnicas eletroquímicas, tais como a voltametria cíclica. No caso das voltametrias cíclicas da resposta da polianilina (PANI), da poli (*o*-toluidina), entre outros aril aminas observa-se o aparecimento de dois pares redox, enquanto que a resposta voltamétrica para o filme de POAF apresenta somente um par redox. A interpretação da resposta redox do POAF está baseada na oxidação e redução de aminas a iminas, conseqüente protonação, responsável pela compensação de cargas entre as espécies. Por outro lado alguns autores³² associam esse par redox à oxidação e redução dos grupo fenol existente no POAF.

Estudos recentes feitos por Barbero e colaboradores sugerem que filmes de POAF crescidos sobre eletrodos de carbono vítreo em meio de ácido perclórico apresentam dois processos redox quando do aumento da concentração do ácido³³.

Os autores também sugerem que durante a oxidação do POAF, a incorporação de ânions a potenciais menos positivos e expulsão de prótons a potenciais mais positivos ocorrem simultaneamente ³³.

Uma análise da influência do pH na eletropolimerização do OAF mostra que há uma relação direta do pH com o grau de protonação do grupo amino ^{32,34}. Quanto maior o pH menor o grau de protonação do *o*-aminofenol por esse motivo é realizada a polimerização em meio ácido, levando a formação de intermediários. Em meio ácido os efeitos do pH e da concentração das espécies encontradas na solução eletrolítica, durante a eletropolimerização, são eliminadas e o processo passa a ser controlado somente pelo transporte de carga do filme de POAF ³⁵.

Por meio da escolha de condições experimentais apropriadas para a preparação do polímero, filmes com propriedades físicas particularmente desejáveis podem ser obtidos, tais como espessura. Foi publicado que a eletro-oxidação do OAF em soluções ácidas aquosas produz filmes com eletroatividade uniforme, podendo depositar este filme sobre diversos tipos de eletrodos como, por exemplo, vidro condutor (ITO), platina, ouro, carbono vítreo e eletrodo de pasta de carbono ²⁵. Os autores mostram que filmes de POAF feitos sobre eletrodo de pasta de carbono apresentam maior atividade eletrocatalítica ²⁵.

Muitos estudos mostram que o mecanismo de eletropolimerização de monômeros derivados da anilina como o OAF depende dos diferentes substratos eletródicos, das condições dos pré-tratamentos químicos e eletroquímicos destes sobre o processo de eletropolimerização, assim como, dos processos de transferência eletrônica, que ocorrem na interface filme / eletrólito ³⁵.

Portanto, percebe-se que para a eletropolimerização do *o*-aminofenol é necessário o controle do pH da solução, da concentração de monômero, eletrólito suporte e ácido e do tipo de substrato utilizado para depósito do filme. A partir destes parâmetros otimizados, polímeros condutores com propriedades promissoras podem ser obtidos ^{25, 32 35}.

Para estudar o mecanismo de eletropolimerização deste monômero, para caracterizá-los e mostrar a potencialidade do seu uso em diversas aplicações, técnicas como espectroscopia de infravermelho, U.V. - visível, Raman ressonante,

técnicas eletroquímicas, como, por exemplo, a técnica de microbalança a cristal de quartzo e espectroscopia de impedância eletroquímica têm sido empregadas²⁷.

1.5. Aplicações e propriedades

Para um melhor desenvolvimento no campo dos polímeros condutores, é também importante um maior entendimento da relação entre a estrutura química e as propriedades elétricas destes polímeros (p. ex. baixa energia do *gap*).

Vários fatores contribuíram para que esse novo tipo de material polimérico se tornasse importante, naturalmente devido às suas aplicações, tais como: baterias, dispositivos eletrocromáticos, eletrocatalisadores, dispositivos eletrônicos, sensores, etc.

Dentre os polímeros condutores a polianilina é a mais estudada, devido à facilidade de síntese, estabilidade ambiental e simples dopagem não-redox por ácidos protônicos³⁶. A sua síntese é realizada através da oxidação do monômero anilina, por métodos químicos ou eletroquímicos, e desde então o número de trabalhos sobre a síntese, caracterização e aplicação da polianilina tem crescido acentuadamente.

O poli-(*o*-aminofenol) é também um polímero condutor que pode ser explorado em suas aplicações como dispositivos eletrocromáticos, dispositivos emissores de luz, sensores e biosensores.

A espectroscopia de impedância eletroquímica permite analisar os efeitos da força iônica e espessura do filme nas propriedades de transporte e a condutividade do polímero. As análises experimentais dos dados de impedância baseiam-se nos modelos de linhas de transmissão e permite separar processos de transporte de carga dentro do filmes em termos das contribuições eletrônicas e iônicas representadas pelo coeficiente de difusão.

Resultados prévios de POAF mostram que a propagação de carga no polímero é dominada pelo transporte de elétron no filme³⁷, mas a presença de próton é essencial para a eletroatividade do filme e ainda que a forma reduzida do polímero é mais condutora do que a oxidada³⁷.

O motivo físico que torna os polímeros condutores atrativos para o uso em dispositivos opto-eletrônicos é que se comportam como semicondutores, com uma energia do *gap* (E_g) entre estados eletrônicos ocupados e desocupados, de acordo

com o modelo de bandas. Mas, a diferença fundamental dos polímeros condutores é a característica de variação reversível de sua condutividade elétrica, pelo processo de dopagem.

O eletrocromismo pode ser definido como uma variação nas propriedades ópticas induzidas por processos reversíveis que ocorrem em certos materiais. Materiais que exibem bom contraste óptico e bom tempo de resposta na mudança de coloração são bons candidatos para uso em dispositivos eletrocromicos^{18,38,39}.

Foi observado que o filme de poli (*o*-aminofenol) é um filme semicondutor com propriedades eletrocromicas apresentando coloração marrom avermelhado na forma oxidada e coloração quase incolor na forma reduzida⁴⁰.

As propriedades semicondutoras dos polímeros condutores possibilitam seu uso em diferentes dispositivos eletrônicos, como diodos, dispositivos reguladores de voltagem, diodos emissores de luz e dispositivos fotovoltaicos.

Os dispositivos fotovoltaicos geram eletricidade a partir da energia luminosa. Os diodos emissores de luz são o inverso dos dispositivos fotovoltaicos, ou seja, a emissão de luz é observada pela aplicação de uma voltagem. O desenvolvimento de novos materiais absorvedores ou emissores de luz, como os polímeros condutores, são necessários para diminuir o custo desses dispositivos^{38,39}.

Os polímeros condutores empregados nesses dispositivos normalmente têm E_g entre 2,0 e 3,0 eV. Poli(p-fenileno-vinileno) e seus derivados são os mais estudados para aplicação em diodos emissores de luz³⁹ (LED's ou *light emitter diode*) e o politiofeno e derivados são os mais estudados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos⁴¹.

1.6. Copolímeros

O conhecimento do comportamento dos polímeros condutores é de grande utilidade para definir as melhores condições de utilização para uma determinada aplicação, bem como determinar os pares redox existentes e propor possíveis mecanismos de condução e crescimento. Entretanto os polímeros condutores como a PANI e PANI substituídas apresentam desvantagens como pouca estabilidade

térmica e pouca solubilidade em solventes, devido a sua cadeia⁴², principalmente no estado dopado. A escassa solubilidade da PANI limita tanto as aplicações industriais como o estudo científico deste polímero. A literatura relata diversos métodos para aumentar a solubilidade em solventes orgânicos comuns, tais como o emprego de ácidos orgânicos funcionalizados como agentes dopantes e a obtenção de misturas poliméricas através da adição de um polímero convencional⁴³.

Vários estudos envolvendo homopolimerização e copolimerização de anilinas ou derivados N-alquil substituídos tem sido empregados para a melhoria da solubilidade dos polímeros⁴⁴.

A copolimerização surge como método de melhoria das propriedades dos polímeros individuais. É promovida uma modificação química nestes polímeros, controlando as propriedades físico-químicas dos materiais⁴⁵, além de melhorar a condutividade e a solubilidade destes polímeros⁴². Verifica-se também que as propriedades dos monômeros envolvidos no crescimento do copolímero são diferentes do monômero quando polimerizado individualmente.

A copolimerização da PANI com alguns de seus derivados com vários grupos funcionais, como por exemplo, o POAF, leva a copolímeros modificados permanecendo algumas funcionalidades e propriedades interessantes da PANI neste novo material⁴⁶. A copolimerização entre os derivados da PANI leva à obtenção de copolímeros com propriedades adicionais e com condutividade comparáveis a PANI. Por exemplo, pela polimerização da anilina com alguns derivados com grupos carboxílicos e sulfonílicos obtém-se PANI parcialmente dopada e a copolimerização de anilina com p-fenilenodiamina ou com ácido 2,5 diaminobenzeno sulfônico aceleram a velocidade polimerização da PANI⁴⁶.

A copolimerização é uma maneira simples de preparo de polímeros com propriedades específicas desejadas. Além disso, estudos sobre copolímeros levam ao conhecimento das reatividades dos monômeros envolvidos, suas relações com as estruturas químicas e um melhor entendimento sobre os mecanismos de polimerização⁴⁷. São reportadas que a copolimerização de anilina e o-benzonitrila obtém copolímero com grupos nitrilas e que a copolimerização de anilina com ácido metanílico produzem copolímeros com grupos carboxilílicos ionizáveis⁴⁷.

A anilina e seus derivados já foram copolimerizados com diversos monômeros, como por exemplo, o-toluidina⁴⁸, 2-etil-anilina⁴², o-metoxianilina⁴⁷, *m*-metoxianilina⁴⁴, *o*-aminofenol^{49,50}, entre outros. Estes vários trabalhos mostram que os copolímeros podem ser sintetizados por diferentes condições experimentais por métodos químicos e eletroquímicos e obtendo materiais com propriedades desejadas.

Uma das vantagens que é conseguida com a copolimerização é que se obtém materiais homogêneos, cujas propriedades podem ser reguladas pelo ajuste das razões das concentrações dos monômeros na solução eletrolítica⁴⁶.

As caracterizações das formas condutoras destes copolímeros obtidos com derivados de PANI tem sido investigadas por medidas espectroeletroquímicas *in situ*. As espectroscopia de U.V. – visível é útil para o estudo dos processos de eletropolimerização. Na copolimerização há a formação intermediários altamente reativos, que reagem em solução e depois são depositadas sobre a superfície dos eletrodos como uma fase compacta⁴⁶. Na copolimerização de ANI e OAF isto também ocorre, uma vez que para a formação do POAF é necessário a formação do intermediário AFZ³⁰.

A copolimerização da anilina com o-aminofenol pode levar a um copolímero com propriedades melhores que da PANI^{49, 50}. A estrutura do OAF é similar ao da ANI(PANI), é solúvel em soluções ácidas aquosas e tem um grupo OH (esquema 1), no anel que pode ser oxidado a quinona e esta reduzida. Este grupo é eletrondoador, produzindo um efeito eletrônico diferente do que ocorre com a PANi parcialmente dopada⁵⁰. Este copolímero PANI-POAF tem aplicação em sensores potenciométricos para fenóis em soluções aquosas⁵⁰ (tampão fosfato pH 7) com limite de detecção de 2×10^{-5} M. Recentemente, Mu utilizou este copolímero na fabricação de uma bateria secundária recarregável, feita com Zn e o copolímero (Zn-copolímero)⁵¹.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é ampliar o conhecimento sobre polímeros condutores eletrônicos intrínsecos, aprofundando os estudos sobre suas propriedades e aplicações.

O objetivo específico deste trabalho é otimizar a síntese eletroquímica do polímero POAF, e a caracterização dos filmes formados. Para a obtenção de filmes mais espessos e homogêneos, são sintetizadas eletroquimicamente bicamadas de PANI e POAF e o copolímero PANI-POAF. Os filmes formados são caracterizados por técnicas eletroquímicas, espectroscópicas [de UV-visível, Fluorescência, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)], morfológicas [por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)] e por medidas elétricas. A partir dessas caracterizações e do estudo da polimerização química do *o*-aminofenol tem-se um melhor entendimento do monômero da polimerização eletroquímica e da estrutura da cadeia do copolímero formado. Ainda, são indicadas as possíveis aplicações do POAF e do copolímero.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1. Materiais e Reagentes

A seguir descreveremos os materiais e os reagentes que foram empregados para o desenvolvimento do presente projeto.

1.1. Materiais

Os eletrodos de trabalho utilizados foram Pt (platina) para os estudos eletroquímicos, lâminas de ITO (SnO_2 e InO), TO (SnO_2) e FTO (SnO_2 dopado com F) para as análises espectroscópicas e elétricas e uma lâmina de vidro recoberto com uma fina camada de ouro também para medidas elétricas. Os eletrodos de referência foram o de calomelano saturado (ECS) e de Ag / AgCl em KCl saturado e o contra-eletrodo foi uma placa de platina.

As células eletroquímicas que foram utilizadas são de vidro e com tampas de Teflon com três orifícios para adaptar os eletrodos.

O monômero *o*-aminofenol (Fluka) foi recristalizado em acetato de etila (Merck) e a anilina (Nuclear) foi destilada a pressão reduzida com a finalidade de se obter uma maior pureza^{11, 36}. Na síntese e caracterização dos polímeros foram ainda utilizadas soluções de ácidos e sais inorgânicos (Merck), todos de grau analítico e sem qualquer purificação.

A polimerização química foi feita com *o*-aminofenol recristalizado dissolvido em solução de clorofórmio PA (Vetec) e esta foi oxidada em meio de manganato de bário (Fluka) todos de grau analítico e sem qualquer purificação.

1.2. Limpeza dos Eletrodos de trabalho

1.2.1. Eletrodos de ITO, FTO e TO

- As placas de ITO foram imersas em solução de EXTRAN 5% e deixadas por 3 minutos em um banho de ultra-som, depois estas foram lavadas com água

destilada e imersas em solução de acetona e colocadas novamente por 3 minutos em banho de ultra-som. Posteriormente as placas foram lavadas com álcool e água destilada e secas com papel absorvente.

- As placas de TO e FTO, produzidas pela FLEXITEC foram limpas com acetona e secas com papel absorvente, como sugerido pelo fabricante.

1.2.2. Eletrodos de platina

Primeiramente os eletrodos de platina foram polidos com uma flanela embebida em uma suspensão de alumina e água. A seguir os eletrodos foram condicionados por polarização catódica e anódica em uma solução de sulfonítrica, na região de evolução de hidrogênio e oxigênio. Contudo experimentos posteriores mostraram que o procedimento do polimento com a alumina inibia a adsorção do filme polimérico sobre estes eletrodos. Então, mudou-se o procedimento de limpeza para se obter uma melhor aderência do filme polimérico formado. Os eletrodos foram lixados em lixa d'água 1200, imersos em solução de sulfonítrica da mesma forma que anteriormente e repetiu-se o procedimento de polarização. Após a limpeza eletrolítica os eletrodos foram imersos em um bécker contendo água destilada e colocados em um banho de ultra-som por 5 a 10 minutos.

2. Metodologia

2.1. Síntese potenciodinâmica

No início dos estudos de polimerização do *o*-aminofenol, por voltametria cíclica, notou-se que o polímero tinha pouca aderência na platina e ao ITO, então tentou-se melhorar a metodologia tanto da polimerização quanto do preparo do eletrodo de trabalho para melhorar a aderência do filme. Portanto a metodologia apresentada abaixo já está otimizada nas condições de síntese, mas muitos testes e estudos foram realizados para se chegar a estes procedimentos.

Inicialmente, foi realizada a eletropolimerização do monômero *o*-aminofenol, em meios eletrolíticos ácidos aquosos (HCl e H₂SO₄) e seus respectivos sais de sódio, por voltametria cíclica no intervalo de potenciais mais adequado e em

velocidades de varredura que são especificadas no capítulo IV (Resultados e discussões).

As soluções eletrolíticas preparadas foram de HCl/ NaCl/*o*-aminofenol e H₂SO₄/Na₂SO₄/*o*-aminofenol nas concentrações de 0,1molL⁻¹/0,4molL⁻¹/1mmolL⁻¹, respectivamente.

A reposta eletroquímica, dos polímeros obtidos, foi avaliada numa etapa posterior onde se efetuou a ciclagem dos mesmos com soluções salinas /ácidas na mesma velocidade de polimerização, sem a presença do monômero.

Observou-se no desenvolvimento dos experimentos que aumentando-se a concentração de OAF de 1mmolL⁻¹ para 0,01 ou 0,1 molL⁻¹ e diminuindo a velocidade de varredura e ainda varrendo para potenciais mais positivos, o filme de POAF depositava-se nos eletrodos transparentes condutores mais facilmente. Com esses filmes, foi possível analisar as propriedades eletrocromicas do POAF. Estas condições foram utilizadas para crescer um filme sobre ITO que se descolou do substrato e o mesmo foi utilizado para análise de FTIR e MEV.

Além dos homopolímeros, foram preparadas bicamadas de PANI e POAF e copolímeros a partir de soluções com os monômeros OAF e ANI. Para a bicamada, utilizaram-se as seguintes soluções: *o*-aminofenol/HCl/NaCl nas concentrações de 1mmolL⁻¹/0,1 molL⁻¹/0,4 molL⁻¹; anilina/HCl nas concentrações de 0,1 molL⁻¹/0,5 molL⁻¹ e para o copolímero: anilina/*o*-aminofenol/HCl nas concentrações de 0,1 molL⁻¹ / 1mmolL⁻¹ / 0,5molL⁻¹ e anilina/*o*-aminofenol/HCl/NaCl nas concentrações de 0,1molL⁻¹/1mmolL⁻¹/0,1molL⁻¹/0,4molL⁻¹.

Para a preparação de bicamadas o filme de PANI foi preparado por voltametria cíclica, na faixa de -0,2 a +1,2 V, em um primeiro ciclo, a uma velocidade de 100mV/s e depois passou-se o potencial final para + 0,8 V. Posteriormente sobre este filme formou-se um filme de POAF também por voltametria cíclica, na faixa de potenciais de -0,2 a +1,2V a uma velocidade de 5mV/s. O inverso também foi feito, ou seja, formou-se um filme de POAF e sobre este filme de PANI nas mesmas condições apresentadas anteriormente.

Os filmes de copolímeros de PANI-POAF foram preparados com as soluções citadas acima, por voltametria cíclica, entre os potenciais de -0,2 a +1,2 V

a 50mV/s nos 30 primeiros ciclos e depois a 5mV/s nos demais.

As respostas eletroquímicas, dos filmes formados de PANI, POAF, bicamadas e copolímero, foram analisadas por voltametria cíclica em seus meios eletrolíticos sem o monômero.

Os filmes de copolímeros, depositados sobre platina e ITO, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Para as caracterizações por MEV sobre todas as amostras foi depositado ouro para facilitar a visualização da morfologia.

Para medidas elétricas o filme de copolímero foi formado por voltametria cíclica, de $-0,2$ V a $1,0$ V a 20mV/s por 1900 ciclos em solução de OAF/ANI/HCl nas concentrações de $0,01\text{molL}^{-1}$ / $0,01\text{molL}^{-1}$ / $0,1\text{molL}^{-1}$. O substrato foi uma lâmina de vidro recoberto com uma fina camada de ouro, obtida por evaporação. A seguir, a amostra foi desdopada pela imersão do filme em NH_4OH concentrado por alguns dias.

Foram feitas medidas de espectroscopia de fluorescência do filme de copolímero utilizando uma solução de ANI/ OAF /HCl nas concentrações $0,01\text{molL}^{-1}$ / $0,01\text{molL}^{-1}$ / $0,1\text{molL}^{-1}$, respectivamente. Estes filmes foram depositados sobre ITO, por voltametria cíclica, entre os potenciais de $-0,2\text{V}$ a $+1,1$ V a 5mV/s , num total de 430 ciclos.

Essas medidas também foram feitas para o filme de PANI formado conforme descrito acima. A seguir, os filmes foram desdopados. A desdopagem dos filmes foi feita potenciostaticamente aplicando-se um potencial de $-0,2$ V por 2 minutos em meio eletrolítico da síntese sem o monômero e mantido em atmosfera de amônia, durante dois dias, para garantia que todo o filme tivesse realmente desdopado.

Para estudar melhor as propriedades dos filmes de copolímero estes foram formados por voltametria cíclica a partir de soluções onde a concentração de anilina foi mantida constante em $0,1\text{molL}^{-1}$ e a concentração de OAF modificada para $0,005\text{molL}^{-1}$, $0,01\text{molL}^{-1}$, $0,03\text{molL}^{-1}$ e $0,05\text{molL}^{-1}$. O eletrólito foi NaCl/HCl nas concentrações de $0,4\text{molL}^{-1}$ / $0,1\text{molL}^{-1}$ no intervalo de potenciais de $-0,2$ V e $+1,2$ V a 50mV/s . Estes filmes, dopados e desdopados, foram caracterizados por espectros

de U.V. – visível.

Os filmes de copolímero foram caracterizados por XPS. Para as análises de XPS, filmes de copolímero e dos polímeros PANI e POAF, foram depositados sobre eletrodo de platina. O copolímero PANI-POAF foi depositado através de voltametria cíclica, com um número de 330 ciclos, entre os potenciais de $-0,2\text{V}$ a $+1,2\text{V}$, a velocidade de 5 mV/s utilizando-se uma solução de OAF/ANI/HCl na concentração de $0,01\text{ molL}^{-1}/0,01\text{ molL}^{-1}/0,1\text{ molL}^{-1}$. O filme de POAF foi também obtido por voltametria cíclica, com 303 ciclos, entre os mesmos potenciais e velocidade, utilizando-se uma solução de OAF/ H_2SO_4 nas concentrações de $0,01\text{ molL}^{-1}/0,1\text{ molL}^{-1}$. O filme de PANI foi depositado, com apenas 10 ciclos, pelo mesmo método e nas mesmas condições modificando-se a velocidade de 5 para 50 mV/s , utilizando-se uma solução ANI/HCl nas concentrações de $0,1\text{ molL}^{-1}/0,5\text{ molL}^{-1}$.

Foram feitas análises de FTIR das soluções que foram utilizadas para síntese do POAF e do copolímero. As soluções preparadas foram OAF/ H_2SO_4 $0,01\text{ molL}^{-1}/0,1\text{ molL}^{-1}$ para formação do POAF e $0,01\text{ molL}^{-1}/0,01\text{ molL}^{-1}/0,1\text{ molL}^{-1}$ de ANI/OAF/HCl para formação do copolímero. Os filmes de POAF e copolímero foram obtidos por voltametria cíclica, com 303 e 2000 ciclos, respectivamente. Também foi analisado por FTIR o copolímero formado com concentrações $0,1\text{ molL}^{-1}/1\text{ mmolL}^{-1}$ de ANI/OAF em meio de HCl $0,5\text{ molL}^{-1}$ com varreduras entre os potenciais de $-0,2\text{V}$ e $1,2\text{ V}$ a 5mV/s .

Na tabela 1 é apresentado um resumo das soluções e das concentrações utilizadas para o preparo por voltametria cíclica das diversas amostras de filmes poliméricos e as correspondentes técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 1. Quadro das soluções e das concentrações utilizadas para a formação dos filmes de POAF, PANI e copolímero PANI – POAF por voltametria cíclica e correspondentes técnicas utilizadas.

Filmes	POAF	PANI	Copolímero
Soluções/ Técnicas	OAF/H ₂ SO ₄	ANI/HCl	OAF/ANI/HCl
FTIR	0,1molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	-	1mmolL ⁻¹ / 0,1molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹
MEV	0,1molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	1mmolL ⁻¹ /0,1molL ⁻¹ / 0,5molL ⁻¹ e 0,01 molL ⁻¹ / 0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹
AFM	-	-	0,01 molL ⁻¹ / 0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹
Medidas elétricas	-	-	0,01molL ⁻¹ / 0,01molL ⁻¹ / 0,1molL ⁻¹
XPS	0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	0,01molL ⁻¹ / 0,01molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹
Fluorescência	-	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	0,01molL ⁻¹ / 0,01molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹
RPE	-	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	-

2.2. Síntese galvanostática

Os filmes poliméricos de POAF e PANI-POAF sobre ITO também foram obtidos pelo método galvanostático aplicando-se uma densidade corrente de 0,5 mAcm⁻² e diferentes densidades de carga dependendo do comportamento e visualização de cada filme. As soluções para esta etapa foram *o*-aminofenol/H₂SO₄ nas concentrações de 0,01 molL⁻¹/ 0,1 molL⁻¹ e 0,1 molL⁻¹/0,5 molL⁻¹ e de ANI/ OAF/

HCl em 0,01/ 0,1/ 0,5 molL⁻¹, 0,01/0,01/0,1 molL⁻¹ e 0,1/0,01/0,5 molL⁻¹. Os filmes obtidos foram caracterizados através da técnica de espectroscopia de U.V.-visível, EPR, MEV, Espectroscopia de Fluorescência.

Para as medidas de fluorescência, o filme POAF foi depositado sobre ITO, utilizando uma solução OAF/ H₂SO₄ nas concentrações de 0,1 molL⁻¹/ 0,5 molL⁻¹ respectivamente. Para essas medidas, foi necessário que os filmes fossem desdopados como já explicado na seção 2.1.

Para as medidas de RPE, foram feitos filmes de POAF, PANI e copolímero. O filme de POAF foi feito com uma solução mais concentrada de OAF (0,1 molL⁻¹) e o filme de copolímero com uma solução de maior concentração de ANI (0,1 molL⁻¹) e 0,01 molL⁻¹ de OAF, todas com densidade de carga de 1000 mC/cm². O filme de PANI foi obtido como descrito na seção 2.1, pois esse filme formado pela síntese galvanostática não é muito aderente e de boa aparência. Depois, para melhor comparação dos filmes de copolímeros, foram formados mais dois filmes nas outras duas razões de monômero e eletrólito citadas acima com densidade de carga de 4000 mC/cm⁻².

Alguns filmes de POAF feitos com solução de OAF/H₂SO₄ nas concentrações de 0,01 molL⁻¹/ 0,1 molL⁻¹ com densidades de cargas de 790, 1250, 5000 e 7500 mC/cm², desdopados nas mesmas condições descritas na seção 2.1, foram caracterizados por medidas elétricas e AFM.

Assim como na seção 2.1 também foram obtidos filmes de copolímeros com soluções de anilina e *o*-aminofenol, mantendo-se a concentração de anilina em 0,1M e modificando a concentração de OAF nas seguintes concentrações 0,005 molL⁻¹, 0,01 molL⁻¹, 0,03 molL⁻¹ e 0,05 molL⁻¹ e como eletrólito 0,4 molL⁻¹/0,1 molL⁻¹ de NaCl/HCl, utilizando densidade de corrente de 0,5 mA cm⁻² e densidade de carga de 3000 mC.cm⁻². Estes filmes dopados e desdopados foram caracterizados por espectros de U.V.-visível.

Na tabela 2 é apresentado um resumo das soluções e das concentrações utilizadas para o preparo pela técnica galvanostática das diversas amostras dos filmes poliméricos e as correspondentes técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 2. Quadro das soluções e das concentrações utilizadas para a formação dos filmes de POAF, PANI e copolímero PANI-POAF formados galvanostaticamente e correspondentes técnicas utilizadas.

Filmes	POAF	PANI	Copolímero
Soluções / Técnicas	OAF/H ₂ SO ₄	ANI/HCl	OAF/ANI/HCl
MEV	0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹	-	-
AFM	0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹	-	-
Medidas Elétricas	0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹	-	-
U.V-Visível	0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	0,01 molL ⁻¹ / 0,01 molL ⁻¹ / HCl 0,1 molL ⁻¹
Fluorescência	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	-	-
RPE	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹	0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹ 0,01 molL ⁻¹ 0,01 molL ⁻¹ / 0,1 molL ⁻¹ 0,1 molL ⁻¹ / 0,01 molL ⁻¹ / 0,5 molL ⁻¹

2.3. Polimerização Química

Inicialmente, a polimerização química foi feita utilizando como oxidante uma solução 10 mmolL^{-1} de persulfato de amônio. Em um becker, mantido em um banho de gelo, contendo uma solução de 10 mmolL^{-1} de *o*-aminofenol sob agitação foi adicionado aos poucos a solução de persulfato de amônio já previamente refrigerada. Deixou-se a solução sob agitação por 48 horas e observou-se que a solução tornou-se primeiramente amarelada e depois formou-se uma solução e um precipitado marrom avermelhado. Contudo após a filtração à vácuo verificou-se que a quantidade obtida do sólido era desprezível ficando retida no papel de filtro. A água-mãe obtida neste processo foi devidamente armazenada e, posteriormente, foi utilizada para formação do polímero.

Devido ao baixo rendimento, procedeu-se à polimerização química de outra maneira⁵², utilizando o manganato de bário como agente oxidante: Para tanto, preparou-se uma solução composta por $4,5 \text{ mmolL}^{-1}$ de *o*-aminofenol recristalizado e 30 ml de solução de clorofórmio P.A. (VETEC) e a essa solução adicionou-se 3,0 g de manganato de bário (Fluka), sob agitação constante a temperatura de 30°C . A solução foi filtrada à vácuo e obteve-se um pó marrom avermelhado. Posteriormente esse material foi seco num dessecador à vácuo por 24 horas. O pó obtido foi então caracterizado pelas técnicas de RPE, FTIR, TG (termogravimetria), DRX (Difração de Raios-X) e MEV.

3. Técnicas e equipamentos

Nesta seção, serão detalhadas as técnicas utilizadas como ferramentas de trabalho para caracterizar os filmes formados. Estas informações têm o intuito de esclarecer o princípio e as aplicações de cada técnica e mostrar no presente caso em quais amostras foram utilizadas.

3.1. Voltametria Cíclica, Cronopotenciometria e Cronoamperimetria

A voltametria cíclica requer um gerador de ondas para produzir o sinal de

excitação, um potenciostato para aplicar esse sinal a uma célula eletroquímica, um conversor de corrente / voltagem para medir a corrente resultante e um registrador tipo X-Y para o registro dos voltamogramas ou um software específico que tenha a mesma função. Na voltametria cíclica aplica-se uma varredura linear num intervalo de potenciais a uma velocidade constante, portanto há uma variação constante do potencial com o tempo e observa-se a variação de corrente em função do potencial⁵³. A voltametria é denominada de cíclica, pois repete-se esta varredura linear várias vezes, do potencial inicial, indo para o potencial final e voltando ao inicial e assim sucessivamente.

As técnicas de cronopotenciometria e cronoamperimetria são técnicas onde se aplicam saltos de corrente e potencial, respectivamente, e analisa-se o transiente obtido em sínteses catódicas, por exemplo.

Neste trabalho, utilizaram-se os potenciostatos: Auto-Lab PGSTAT-20 (LACTEC) e PGSTAT-30, PAR 273 A e Microquímica MQPG 01 para a formação de filmes de POAF, PANI e copolímero PANI-POAF e para caracterização eletroquímica dos filmes.

3.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

O número de técnicas utilizadas no campo da análise de superfícies e da microscopia cresceu bastante nas duas últimas décadas. Dentre as técnicas de análise de superfícies destaca-se pela sua importância crescente a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) também chamado de ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*)^{54,55}.

A caracterização de uma superfície do ponto de vista químico e/ou estrutural desempenha um papel fundamental na ciência e engenharia dos materiais. A razão é simples, uma vez que é através da sua superfície que um material interage com o meio que o rodeia. E por melhor conhecido que seja o material em estudo, a sua superfície pode possuir composição e características completamente distintas, podendo muitas vezes ocorrer que as diferenças mais importantes estejam à apenas algumas camadas atômicas⁵⁵.

O interesse crescente pelo estudo das superfícies conduziu ao

desenvolvimento de técnicas analíticas para caracterização da sua composição e estrutura. A maior parte destas técnicas tem por base as excitações elementares (vibracionais e eletrônicas) dos átomos presentes na superfície e conseqüente análise das partículas ou radiações emitidas a partir do material em estudo ⁵⁵.

Os princípios básicos das diferentes técnicas de análise de superfícies são análogos entre si e baseiam-se no fato de que os elétrons ou íons emitidos a partir da superfície, numa gama de energia que se situa regra geral entre 0 e 2000 eV serem essencialmente provenientes das camadas atômicas superficiais ⁵⁵.

A razão deve-se ao fato de nesta gama de energias ser bastante elevada a probabilidade de ocorrência de colisões elásticas e de apenas os elétrons das camadas mais exteriores conseguirem escapar do material ⁵⁴.

O ESCA é usado principalmente nos seguintes campos de aplicação: corrosão, catalise, materiais, semicondutores, polímeros e fundamentalmente na investigação de materiais e compostos.

O processo fotoelétrico é um processo de interação direta do fóton com o átomo. Esse processo é a emissão de elétrons de um material causada pela absorção de fótons de luz. Admite-se que a luz incidente na amostra é composta de pequeníssimas partículas energéticas chamadas de fótons. Estes fótons que penetram na amostra são aniquilados e sua energia é passada aos elétrons do material que compõem a amostra. Este é referido como UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) quando luzes ultravioleta incidem na amostra, e XPS quando são os raios-X que incidem na amostra, por esse motivo, em análise de materiais, a escala de energia do fóton que interessa corresponde à região ultravioleta do raios – X ⁵⁴.

No presente trabalho, foram investigados os possíveis elementos químicos que formam o copolímero PANI-POAF e seus homopolímeros, suas proporções e possíveis ligações, sempre comparando os três materiais. Os filmes foram depositados sobre platina pela técnica de voltametria cíclica, conforme seção 2.1 As análises de XPS foram feitas deixando cada amostra sob vácuo de 5×10^{-9} mbar durante 24 horas. O XPS-ESCA utilizado foi o VG Microtech Multilab ESCA 3000 (LACTEC) com filamento $MgK\alpha$ igual a 1253 eV.

3.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Ressonância de Spin Eletrônico (RSE), também conhecida como EPR do inglês (Electronic Paramagnetic Resonance), é um método físico observado na ressonância de elétrons desemparelhados, devido à absorção de radiação eletromagnética na faixa de microondas em um campo magnético estático. O espectro registrado nesta medida é a primeira derivada da curva de absorção⁵⁶.

A RPE foi descoberta por Zavoiski (1945) por meio de transições em sais de íons metálicos e foi desenvolvida após a 2ª Guerra Mundial. Desde que foi descoberta a espectroscopia de RPE se desenvolveu rapidamente e vem sendo aplicada em um grande número de áreas de pesquisa^{56,57}.

Esta forma um ramo da espectroscopia de alta resolução usando frequências na região de microondas⁵⁷. Ela é também considerada uma ferramenta extremamente valiosa em pesquisa de sistemas biológicos ou de fósseis, por exemplo, para analisar as estruturas químicas destes sistemas complexos e esclarecer os mecanismos de ligações envolvidos.

De forma mais simples essa técnica espectroscópica serve para detectar a presença de elétrons desemparelhados nas amostras em análise. Pode fornecer informações estruturais e dinâmicas, mesmo para processos físicos ou químicos em andamento. É ideal para complementar outras técnicas e métodos analíticos em diversas áreas de aplicação.

O fenômeno de RPE pode ser compreendido de forma mais precisa por meio da mecânica quântica, porém, um tratamento semiclássico apresenta os princípios básicos de RPE com muito boa aproximação. Classicamente um elétron é considerado como uma esfera em rotação ao redor de um núcleo positivamente carregado⁵⁷. Esta técnica considera o efeito Zeeman, que é um efeito que ocorre quando a fonte de emissão está num campo magnético e há um desdobramento de alguns átomos em outros, isto ocorre pois há a interação de momentos magnéticos de elétrons desemparelhados pertencentes aos átomos da fonte de emissão com o

campo magnético H aplicado⁵⁶.

O g é denominado fator espectroscópico ou simplesmente *fator g* . O parâmetro g é calculado para cada espectro e este parâmetro seria o spin Hamiltoniano axial, que pode mostrar a interação do elétron livre de uma molécula orgânica com algum outro átomo do composto analisado. Este é um parâmetro experimental adimensional em que o seu valor é 1 (um) quando se considera o movimento orbital do elétron e seu valor se aproxima de 2 (dois) quando está livre ($g = 2,0024$ para o elétron livre)⁵⁷.

Os filmes dos polímeros PANI, POAF e copolímero PANI-POAF depositados sobre placas de Pt foram introduzidos em um tubo de quartzo de 10 mm e o pó obtido na polimerização química foi introduzido em um tubo de quartzo de 4 mm, estes foram caracterizados numa frequência de 9,5 GHz e numa potência de 20 mW. O equipamento acoplado a um microcomputador com software específico deriva em primeira ordem a intensidade do sinal radicalar obtido. O Equipamento utilizado para estas medidas do sinal radicalar das amostras foi o EPR Bruker ESP.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas geralmente espessas. Seu funcionamento se baseia na incidência de um feixe fino de elétrons de alta energia na superfície da amostra, ocorrendo uma interação, onde parte do feixe é refletida e parte é coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários⁵⁸.

A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio óptico (MO), resultando em imagens com aparência tridimensional. Enquanto, que no microscópio óptico a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes, com o MEV, qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo e pode ser

analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes são recobertos com uma fina camada de material condutor, por exemplo, ouro^{59, 60}.

Para a análise da morfologia dos filmes de PANI, POAF e PANI-POAF foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 do LACTEC.

3.5. Microscopia de Força Atômica

A invenção do microscópio de força atômica vem dando uma contribuição significativa para a nanotecnologia. Sua operação é baseada em leis elementares da Física e conta com a moderna tecnologia de semicondutores. O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica é na verdade muito simples. Há uma ponta de prova que gira livremente sobre a superfície a ser analisada, a posição desta varia conforme o relevo do material, provocando uma diferença de potencial que é traduzida em deslocamentos desta ponta durante a varredura.

Este microscópio mede a força que vem dos átomos da ponta de prova com os átomos que vem da superfície do material analisado⁶¹.

A estrutura do filme é analisada pela Microscopia de Força Atômica (AFM) investigando o crescimento da estrutura e morfologia dos filmes poliméricos. É uma análise para obtenção de prováveis estruturas das superfícies dos agregados moleculares podendo-se obter modelos protótipos dos filmes analisados. Esta proporciona a resolução da força atômica para moléculas adsorvidas não condutoras e para substratos condutores⁶². Com esse tipo de microscopia pode-se estudar a topografia e as propriedades mecânicas de superfícies tais como atrito rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência. O conhecimento dessas propriedades é importante para o desenvolvimento tecnológico atual⁶¹.

Foram realizadas medidas de AFM em amostras de POAF e copolímero PANI-POAF que analisaram as morfologias destes filmes e o copolímero.

Estas medidas foram realizadas no microscópio de força atômica Shimadzu Modelo FPM-9500J3 do Departamento de Física da UFPR.

3.6. Difração de Raios-X

A Difração de Raios -X se baseia na lei de Bragg. Esta lei é dada pela equação (1):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

que foi derivada pelos físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, em 1913, para explicar porque as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios-X a certos ângulos de incidência. A variável d é a distância entre camadas atômicas em um cristal, e a variável λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidentes e n um inteiro ⁶³.

Esta observação é um exemplo de interferência de ondas de raios-X, conhecido como difração de raios-X (DRX), e é uma evidência direta da estrutura periódica de cristais, que fora postulada por vários séculos ⁶³. Considerando a luz como uma onda a difração nada mais é que a interferência entre várias ondas ⁶⁴. Embora a Lei de Bragg foi usada para explicar o padrão de interferência de raios-X espalhados por cristais, o fenômeno de difração tem sido desenvolvido para estudar a estrutura de todos os estados da matéria com diversos feixes, por exemplo, íons, elétrons, nêutrons e prótons, com um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância entre as estruturas atômicas ou moleculares de interesse ⁶⁴.

Os métodos de difração de raios-X são de grande importância na análise microestruturados retículos dos materiais. Fornecem informações sobre natureza e os parâmetros dos reticulados, como, por exemplo, tamanho, perfeição, e orientação dos cristais ⁶⁵.

Pela medida de intensidade de difração em diversas direções do cristal é possível determinar a cristalinidade do polímero ou metal, quanto à sua orientação. Os difratogramas obtidos confirmam informações da geometria, composição química, imperfeições estruturais da molécula analisada, entre outras ⁶⁵.

Neste trabalho, foi feito o difratograma do pó obtido na polimerização química e do oxidante manganato de bário. Estas medidas foram feitas sob condições de radiação $\text{CuK}_{\alpha,1} = 1,54184\text{\AA}$, tensão = 40 kV, corrente = 40 mA, varredura $2\theta = 10-80^\circ$, tamanho do passo = 0.020° , tempo do passo 1.00 s,

velocidade de varredura = $0.020^0/\text{s}$, através do Difratorômetro de raios-X XRD 6000.

3.7. Espectroscopia de Infravermelho

Pela técnica de FTIR (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) a radiação infravermelha na faixa de 10000 a 100 cm^{-1} quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular⁶⁶. Assim tem-se a leitura do número de onda (cm^{-1}) característico de cada ligação, desta forma é possível caracterizar a amostra em questão, e ainda com a análise conjunta desta técnica com outras como, por exemplo, espectroscopia de massa, obter a estrutura molecular de uma substância desconhecida, através da comparação com espectros da literatura e análise de frequências características tabeladas⁶⁷. A faixa de radiação de importância no espectro de infravermelho são as bandas de vibração-rotação que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} .

O movimento dos átomos que constituem as moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares. Consequentemente, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também as transições devidas às rotações e vibrações. Todavia, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes (a diferença entre dois níveis rotacionais é tipicamente algo em torno de $5 \times 10^{-5}\text{ eV}$), apenas as vibrações são geralmente consideradas⁶⁸.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*). As deformações axiais, ou estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência⁶⁸.

Amostras de soluções depois das sínteses do copolímero e do POAF foram analisadas por espectrofotômetro de infravermelho BOMEM modelo MB - 102 no Instituto de Química da USP – São Carlos. A solução foi gotejada sobre KBr e macerada até evaporar a água presente e isto foi repetido até se perceber que o

KBr estava impregnado com a solução a ser analisada pela coloração marrom nas pastilhas. Com este KBr foram feitas pastilhas, as quais foram analisadas no infravermelho por transmitância.

Também foi feito o espectro de infravermelho do copolímero com maior quantidade de anilina (0,1/1 mM de ANI/OAF) em forma de pastilha de KBr.

Fez-se também análise de FTIR do filme de POAF e do pó obtido na polimerização química, todos na forma de pastilhas de KBr, utilizando-se o equipamento FTIR BOMEN modelo DA8 do LACTEC.

3.8. Espectroscopia de U.V. – Visível

Um espectrofotômetro deve conter um monocromador, uma fonte de radiação, um detector e meios eletrônicos para a apresentação dos dados apropriadamente. O monocromador permite selecionar faixas espectrais muito estreitas (alguns nm) e composto de fenda de entrada, lente colimadora, elemento de disposição, lente de foco e fenda de saída ⁶⁹.

Na técnica de Espectroscopia de U.V. - visível a fonte de radiação excita os átomos do estado fundamental para o estado excitado (fótons). Há a conversão de energia radiante em energia elétrica que é medida e assim obtém-se o espectro de absorção da amostra analisada ⁶⁹.

Para a obtenção dos espectros *ex-situ* dos filmes de PANI, POAF e do copolímero PANI-POAF foi utilizado um espectrofotômetro de U.V. - visível Shimadzu - 2401 PC.

Foram realizadas medidas de espectroeletroquímica "*in situ*" para obtenção dos espectros de U.V. - visível do filme de POAF a diferentes potenciais, a fim de explorar suas propriedades eletrocromáticas. A cela eletroquímica foi acoplada ao Espectrofotômetro de UV - Vis HP8452A e conectada ao potenciostato PAR 273A. Foram aplicados diferentes potenciais aos filmes e foram obtidos, concomitantemente, os seus espectros de absorção.

3.9. Espectroscopia de Fluorescência

A técnica de fluorescência permite a identificação de amostras, sendo realizada uma análise química, que pode ser qualitativa e quantitativa⁷⁰. As medidas de Fluorescência em polímeros na forma pristina, isto é, desdopados são utilizadas para verificar a potenciabilidade de aplicação dos filmes. O sinal de fluorescência geralmente é analisado em soluções. No presente caso filmes poliméricos foram analisados.

O sinal de fluorescência ocorre, pois a energia ganha por uma molécula que absorve um fóton pode ser perdida ou degradada através de vários mecanismos um deles é a fluorescência, onde uma parte da energia é degradada a calor, abaixando a energia a níveis vibracionais e rotacionais, enquanto o restante de energia é irradiada para que a molécula volte ao nível fundamental. Este fenômeno é chamado de fluorescência⁷¹.

O equipamento utilizado para estes experimentos foi o espectrofotômetro de fluorescência f-4500, modelo 250-0006.

4.0. Análise térmica e gravimétrica

A técnica de termogravimetria (TGA) permite acompanhar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo e é realizada em atmosfera controlada. Um termograma ou curva de decomposição térmica é um gráfico de massa ou massa percentual em função do tempo⁷².

A termogravimetria é realizada em uma termobalança, composta de uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gas capaz de proporcionar atmosfera inerte ou reativa e um microcomputador para controle da temperatura do forno e para aquisição dos dados⁷².

Para visualizar melhor os processos de perda de massa são geralmente feitos gráficos de DTG onde os dados coletados são mostrados em taxa de mudança de massa em relação a temperatura ou tempo são plotados em função da temperatura (modo varredura) ou em função do tempo (modo isotérmico)⁷³.

O método de termogravimetria é mais limitado em informações do que os métodos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou análise térmica diferencial (DTA), entretanto é um método em que a aplicação mais importante é o

estudo de polímeros. Pode obter informações sobre mecanismos de decomposição de várias preparações de polímeros. As decomposições são características para cada parte do polímero e às vezes pode ser usado para identificar propostas de estruturas. Pelos termogramas pode-se analisar qualitativamente o material polimérico⁷².

A análise de TGA do composto obtido na polimerização química e do oxidante utilizado foi realizado no equipamento da marca Netzsch-Termisch modelo 209 do LACTEC.

4.1. Medidas Elétricas⁷⁴

As medidas elétricas consistem da investigação do processo de injeção e transporte de cargas nas amostras, determinando-se o comportamento da corrente elétrica (I) em relação à tensão (V). A seguir, é detalhada a teoria envolvida nessas medidas.

O processo de condução em dispositivos pode ser determinado pelo material semicondutor ao invés da injeção pelos contatos. Considerando um material com baixos níveis de aprisionamento de cargas e uma mobilidade de portadores de carga independente do campo aplicado, a densidade de corrente é dada pela equação (2):

$$J = q n_0 \mu E = q n_0 \mu V / d, \quad (2)$$

onde J é a densidade de corrente, razão entre a corrente e a área de contato (I/A), q é a carga do portador, n_0 é a densidade de cargas livres, V é a tensão aplicada, μ mobilidade, E campo elétrico e d é a espessura do filme. Percebe-se que esta equação obedece a lei de Ohm, $\partial V / \partial J = \text{constante}$, assim o contato é chamado ôhmico.

A carga espacial é geralmente entendida como sendo uma região preenchida por cargas positivas ou negativas. Por exemplo, se o contato negativo do dispositivo (cátodo) emite mais elétrons por segundo do que o material semicondutor pode aceitar, o excesso formará uma região de carga espacial negativa dentro do material. Esse acúmulo de cargas criará um campo elétrico que

dificultará a injeção de elétrons pelo cátodo. Assim, a corrente de elétrons é dita limitada por carga espacial. Analogamente, a corrente de buracos pode ser limitada pela presença de cargas espaciais formadas por portadores positivos.

Para identificar se um processo de condução é ôhmico ou limitado por carga espacial, em uma região de um gráfico que relaciona a densidade de corrente com o potencial aplicado, é necessário o uso de uma escala logarítmica (gráfico log-log) na derivada da lei de Ohm. Assim, aplicando log nos dois lados da equação tem –se a equação (3):

$$\frac{\partial(\log J)}{\partial(\log V)} = \alpha \quad (3)$$

Se a expressão for α igual 1, significa que há condução ôhmica e se for α igual a 2, significa que a corrente é limitada por carga espacial.

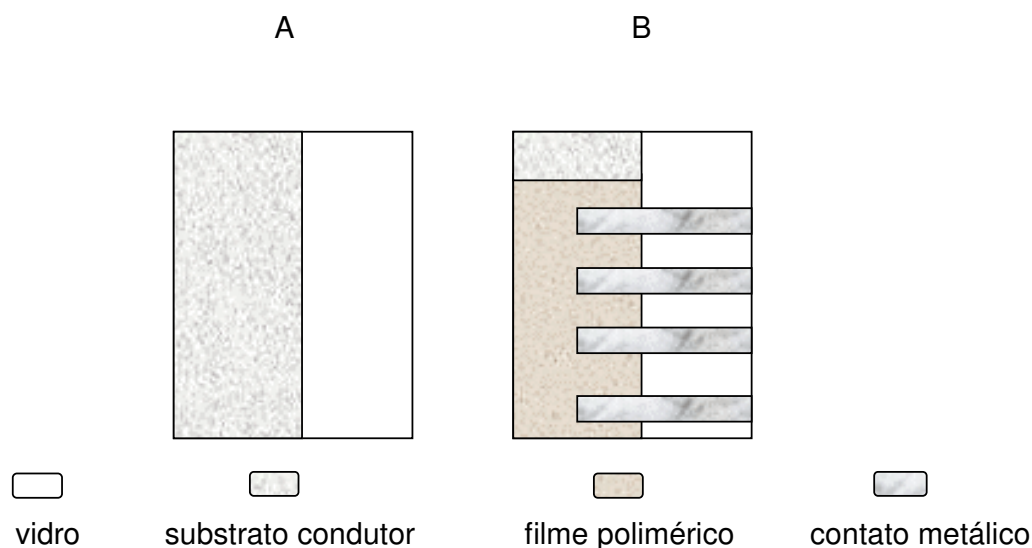
As amostras para as medidas elétricas foram confeccionadas como descrito a seguir. Foram utilizadas lâminas de vidro com contatos TO, ITO ou FTO de dimensões 1x 2,5 cm² para medidas elétricas em amostras de POAF e lâminas de vidro com contato de ouro de dimensões 1,8 x 1,8 cm² para medidas elétricas em amostras de copolímero PANI-POAF.

No esquema 6 A apresenta-se a estrutura planar do substrato do vidro com contato de óxido condutor (substrato transparente) de um dos lados e no esquema 6 B a estrutura planar do vidro já com o depósito eletroquímico do filme polimérico, no caso, o POAF, e como é feito o contato metálico, para as posteriores medidas de tensão e corrente. Depois de formado o filme polimérico, a amostra é colocada em uma estufa a 50⁰C em ar por uma hora, para que seja promovida a evaporação de qualquer solvente residual, mesmo que seja a água.

Os contatos metálicos vistos no esquema 6 B são depositados sobre o filme polimérico utilizando-se uma evaporadora de metais e uma máscara vazada apropriada para se obter o contato na forma desejada. Para a medida de tensão e corrente os fios metálicos são colados nas extremidades livres de cada contato metálico, no presente caso feitos em alumínio, e um outro fio na extremidade livre

do substrato condutor, assim garantindo que esse contato seja comum a todas as amostras.

Na medida elétrica cada contato medido é considerado uma amostra independente, podendo-se assim através de um único filme obter várias amostras para serem averiguadas em suas características opto-eletrônicas.



Esquema 6. Estrutura planar do substrato de vidro. A: com contato transparente de FTO ou TO e B; com o filme polimérico depositado.

As medidas elétricas foram realizadas no Departamento de Física da UFPR com o auxílio de uma fonte programável Keithley modelo 230 acoplada a um multímetro Keithley modelo 196 conectados a um microcomputador com *software* específico para controle e registro dos parâmetros de tensão aplicada (V_F) e tensão do resistor (V_R) e depois o gráfico $V_r \times V_f$ obtido foi transformado em $I \times V$ através de modelos físicos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Polimerização do o-aminofenol

A seguir, são apresentados os resultados das polimerizações eletroquímica (por voltametria cíclica) e química do *o*-aminofenol.

1.1. Polimerização eletroquímica por voltametria cíclica

Filmes de POAF foram depositados eletroquimicamente sobre diferentes substratos utilizando a técnica de voltametria cíclica. Na figura 1 têm-se as voltametrias cíclicas iniciais e finais obtidas para a eletropolimerização do OAF sobre eletrodo de platina a partir de uma solução de HCl /NaCl com 1mmolL^{-1} de monômero. Também está representado nesta figura o voltamograma da Pt no mesmo meio e na ausência do monômero.

Na figura 1 é possível evidenciar que os picos referentes à adsorção e dessorção de hidrogênio na voltametria da platina (Pt) são parcialmente inibidos quando se compara com os voltamogramas em verde obtidos na presença de OAF, indicando que está ocorrendo um crescimento do filme de POAF, entretanto, nem toda a superfície de Pt está recoberta por este filme.

Analisando mais detalhadamente os primeiros ciclos de polimerização do OAF, na figura 1, observa-se dois picos, *a* e *b*, irreversíveis em potenciais mais positivos, cujas correntes diminuem com o número de ciclos e picos de um processo redox reversível (*c-c'*), cuja corrente aumenta nos ciclos sucessivos e depois diminui até desaparecer. A diminuição das correntes de pico deve-se à dificuldade de difusão do OAF através da matriz polimérica ³¹. De acordo com Barbero e colaboradores ³⁰, o pico *a* é devido à oxidação do OAF para radical cátion $\text{OAF}^{\cdot+}$, o pico *b* se deve à oxidação deste radical para di-cátion e os picos *c-c'* devem ocorrer,

devido às reações químicas originadas do OAF $\cdot+$ para a formação do polímero, vide esquema 4 do capítulo I.

Durante a ciclagem e após um elevado número de ciclos é observado que a corrente associada ao par redox c-c' desaparece e um novo par redox d-d' aparece e sua corrente aumenta com o número de ciclos, o que é característico de substâncias eletroativas sendo adsorvidas no eletrodo de trabalho³⁰. O comportamento observado indica que o par redox c-c' é originado do radical-cátion e que o par redox d-d' pode ser originado da reação lenta de c-c'³⁰. Alguns trabalhos da literatura assumem que este par redox d-d' se refere ao polímero POAF formado e outros que é devido ao intermediário 3-aminofenoxazona (AFZ) (vide estrutura no esquema 3 do capítulo I) e ao seu polímero³⁰. O processo redox de formação do POAF, portanto é bem mais complexo que da PANI, por exemplo.

O fato da corrente do pico em aproximadamente 0,7 V diminuir enquanto a corrente do processo redox entre 0,1 e 0,2 V aumentar gradativamente, indica que a formação do pólaron e bipólaron não é fácil, pois há uma difícil deslocalização de carga e de elétron ao longo das cadeias poliméricas do POAF, as quais são conhecidas como ligações parcialmente cruzadas³¹.

Durante a ciclagem para deposição do filme por voltametria cíclica há mudança na coloração da solução de incolor para amarelo, o que levou-nos a crer em princípio que, ou o filme era dissolvido durante o processo, ou havia formação de oligômeros solúveis na solução de trabalho. Com base nos estudos de Barbero e colaboradores³⁰ e pelas caracterizações feitas por infravermelho, apresentadas na seção 10 deste capítulo, tem-se a comprovação da presença de oligômeros solúveis na forma do intermediário AFZ na solução eletrolítica. A partir deste, como monômero, ocorre a iniciação da reação de polimerização propriamente dita do OAF.

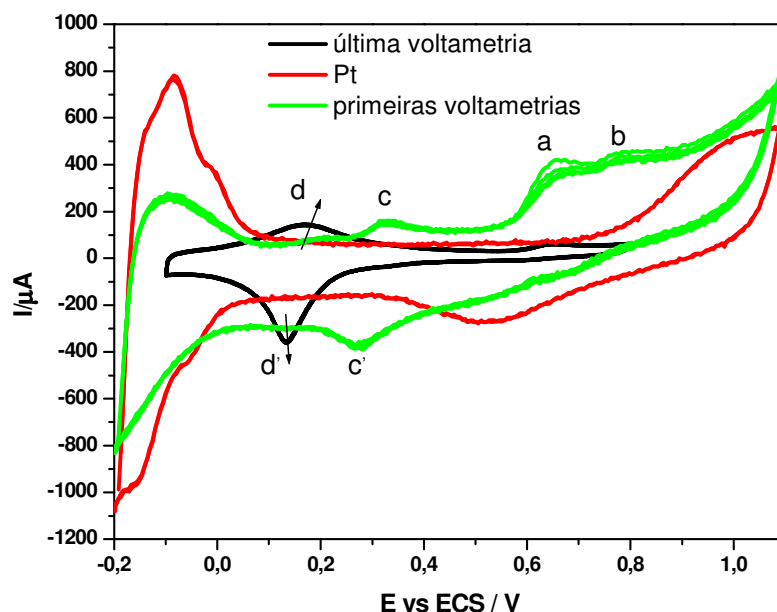


Figura 1. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt em solução de HCl/NaCl nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$, e do POAF formado no mesmo meio eletrolítico, com concentração de OAF de 1 mmolL^{-1} depositado sobre Pt, a 50 mV/s . A última voltametria é o ciclo de número 200.

Embora possamos concluir que houve a eletropolimerização do OAF pela resposta voltamétrica obtida, as quais apresentaram um comportamento semelhante ao da literatura¹¹ os filmes formados sobre o eletrodo eram muito finos não sendo visualizados a olho nu.

Com o intuito de se obter filmes mais espessos, optou-se por modificar algumas das condições de síntese, entre as quais a limpeza do eletrodo de Pt e diminuir a velocidade de varredura. Com estas modificações observou-se que os potenciais dos processos redox eram deslocados para valores mais negativos sendo possível visualizar melhor os filmes formados e obter uma resposta voltamétrica mais satisfatória.

Para a polimerização do *o*-aminofenol sobre Pt, na solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$, o comportamento observado com o aumento do número de ciclos foi muito semelhante ao descrito anteriormente, e em todos os casos a corrente de pico, em aproximadamente $0,7 \text{ V}$, diminui e se deslocar para potenciais menos

positivos, enquanto o processo redox entre 0,1 e 0,2 V cresce gradativamente, demonstrando o crescimento do filme (figura 2). Para este eletrólito o processo de polimerização foi facilitado, principalmente, devido à diminuição da velocidade de varredura, e se observa que, nessas condições de formação do filmes de POAF, o perfil voltamétrico final mostrado na figura 1 ocorre com menor número de ciclos, aproximadamente 100 ciclos.

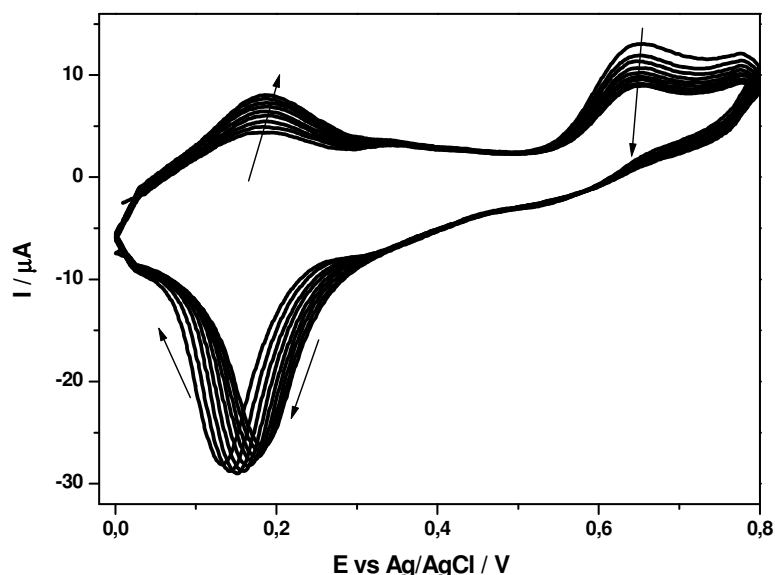


Figura 2. Voltametrias cíclicas obtidas para polimerização de 0,001 M de o-aminofenol sobre Pt em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ nas concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, a 5 mV/s .

Na figura 3 tem-se a comparação do perfil voltamétrico da platina em meio de solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ comparado à última voltametria de formação do POAF (ciclo número 200), no mesmo meio, e pode-se concluir que realmente houve formação do filme de POAF sobre este substrato, pois os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio estão inibidos, indicando a presença de recobrimento superficial da Pt.

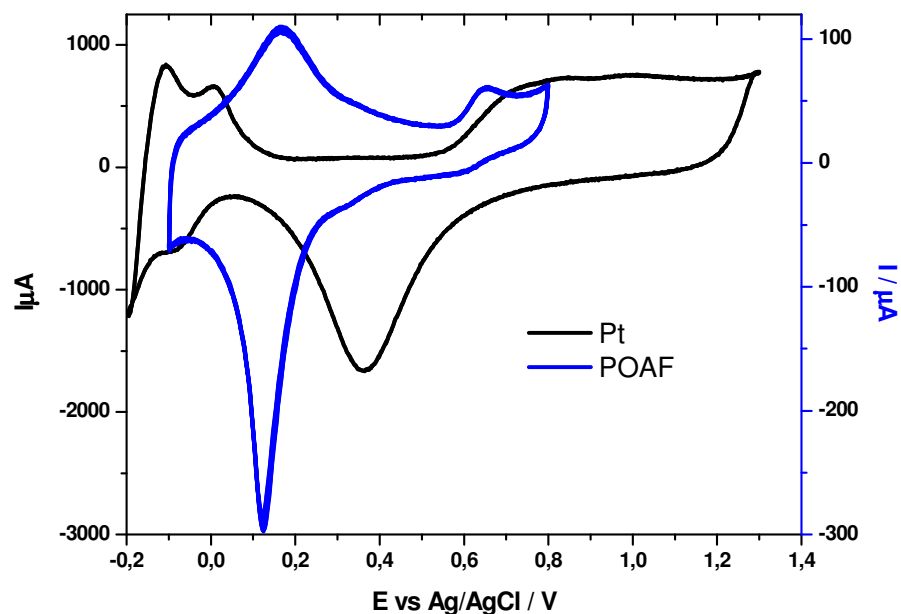


Figura 3. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$, com a presença e na ausência de o-aminofenol na concentração de 1 mmolL^{-1} a 5 mV/s .

Os estudos de eletropolimerização de OAF, por voltametria cíclica, nos dois meios avaliados mostram que durante a formação dos filmes os picos redox sofrem um deslocamento para potenciais menos positivos e após 100 a 200 aproximadamente dependendo do eletrólito utilizado o perfil dos voltamogramas vai se modificando. Uma análise visual do filme de POAF formado mostra que este tem coloração marrom avermelhada, como esperado pela literatura¹¹ e são bastante finos.

1.2. Resposta Voltamétrica

Após a etapa de polimerização, os filmes obtidos foram caracterizados por voltametria cíclica nas respectivas soluções de deposição e na ausência do monômero, observando-se assim a resposta eletroquímica destes.

Na figura 4 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos na formação e reposta de filmes de POAF, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ sobre eletrodos de Pt a 5 mV/s . Observa-se nesta figura que a não ser pelo deslocamento

dos potenciais dos pares redox de 0,1 a 0,2 V para 0 a 0,1V, os dois voltamogramas são muitos semelhantes. Porém há a supressão do pico mais positivo (0,65V) na resposta voltamétrica, o que pode ser uma característica generalizada em certos polímeros condutores, como também ocorre com a PANI.

Como já discutido anteriormente na polimerização do OAF, até um certo momento foram formados todos os pólarons e bipólarons possíveis até que devido à dificuldade de deslocalização das cargas estes processos são inibidos. Durante a voltametria de resposta, não tendo mais monômero no meio eletrolítico, há uma dificuldade do POAF de aumentar sua condutividade, e isto é indicado pela supressão dos picos referente aos processos de formação de pólarons e bipólarons. Além disso, os processos redox da resposta voltamétrica são deslocados para potenciais menos positivos, talvez justamente porque estes processos necessitem menos energia para ocorrerem, uma vez que não há mais processos de formação de defeitos de carga.

Visualmente observou-se que o filme de POAF apresenta a coloração característica, mesmo com o passar dos dias, mostrando que o filme formado possui uma certa resistência ao tempo quando devidamente guardado em ambiente escuro, para evitar possíveis degradações pela presença de luz. Outra observação é que o filme formado está mais aderido ao substrato do que os filmes anteriormente formados a velocidades mais altas.

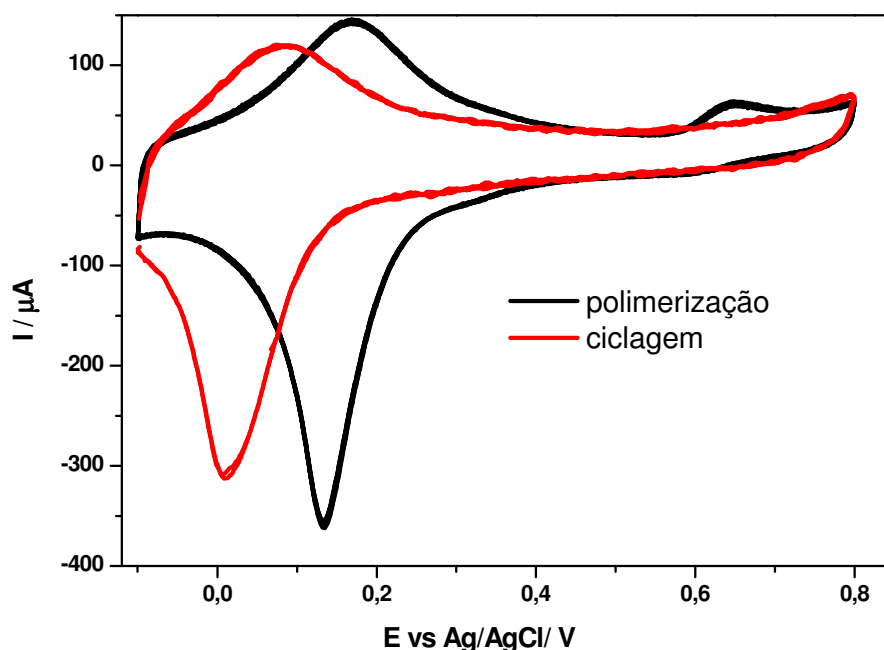


Figura 4. Voltametrias obtidas na formação e ciclagem do filme de POAF sobre Pt em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ nas concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV/s .

1.3. Polimerização química e suas caracterizações

Inicialmente, a polimerização química foi feita com solução de persulfato de amônio, como descrito na seção 2.3 do capítulo III. Como o produto obtido ficou retido no papel de filtro e não foi possível sua caracterização, decidiu-se avaliar a água-mãe (provavelmente composta de um intermediário de OAF e de persulfato de amônio). Esta avaliação foi feita por voltametria cíclica de um eletrodo de Pt nessa solução e observou-se a formação de um filme polimérico, levemente marrom, sobre o eletrodo. Na figura 5 são apresentadas as voltametrias de formação do polímero a partir da água-mãe, e observa-se que os processos redox são os mesmos que ocorrem na formação do POAF por polimerização eletroquímica do OAF (pico (a), pico (b), par redox c-c', par redox d-d' como já explicado na figura 1). Nos dois casos a coloração marrom do filme formado também é a mesma. Estes resultados indicam que a água-mãe obtida contém o provável monômero para a obtenção do polímero POAF e, na polimerização eletroquímica há uma etapa anterior em que o

monômero é oxidado em solução e a seguir ocorre a polimerização sobre a superfície do eletrodo.

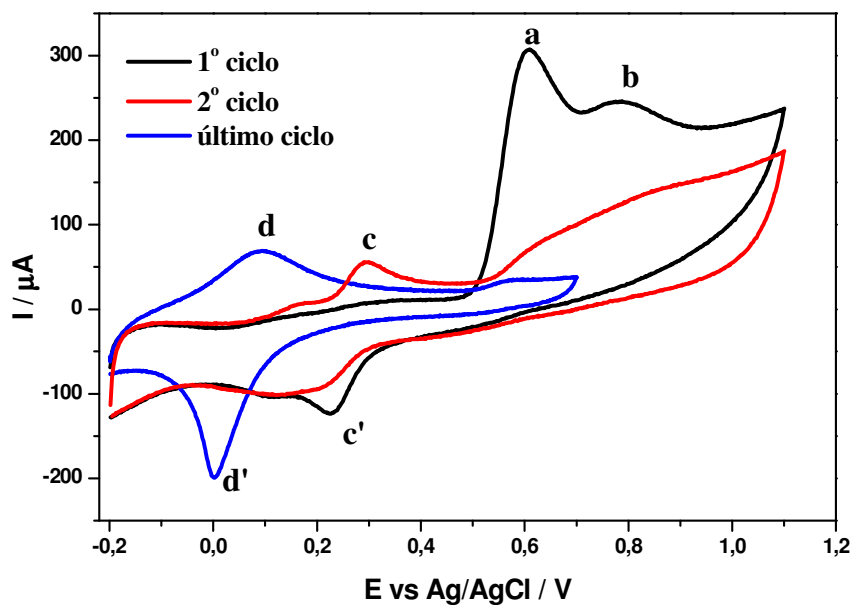


Figura 5. Voltametrias da formação do polímero obtido a partir da água-mãe da polimerização química sobre platina a 50 mV/s (50 ciclos).

Na figura 6 tem-se a resposta voltamétrica do polímero e notou-se que esta é semelhante à resposta voltamétrica do filme de poli (*o*-aminofenol) obtido eletroquimicamente em meio ácido sobre platina, apresentadas da seção 1.2 deste capítulo.

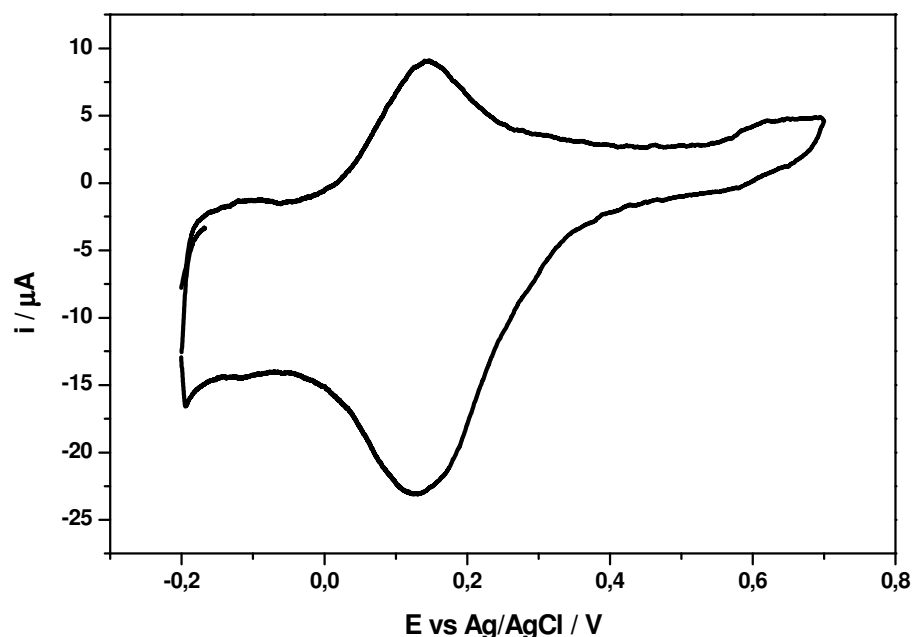


Figura 6. Resposta voltamétrica do polímero POAF obtido a partir da água-mãe em meio de ácido clorídrico 0,2M sobre platina, a 5 mV/s.

Posteriormente, fez-se a polimerização química, conforme descrito na seção 2.3 do capítulo III utilizando-se do manganato de bário como oxidante. Esse método foi bem mais rápido que o anterior e formou-se um pó marrom avermelhado, o qual foi caracterizado pelas técnicas de RPE, DRX, TGA, MEV e FTIR.

Na figura 7 tem-se o espectro de RPE do pó obtido pela polimerização química. Nota-se que o sinal radicalar obtido é bastante intenso e o parâmetro g foi de 2,0056. Para um radical livre padrão g é igual a 2,0024, e como o valor de g observado foi maior do que o do radical livre significa que o radical está mais sobre átomos de N e O do que sobre átomos de C. Maiores explicações sobre os sinais radicalares do RPE serão discutidos na seção 8 deste capítulo.

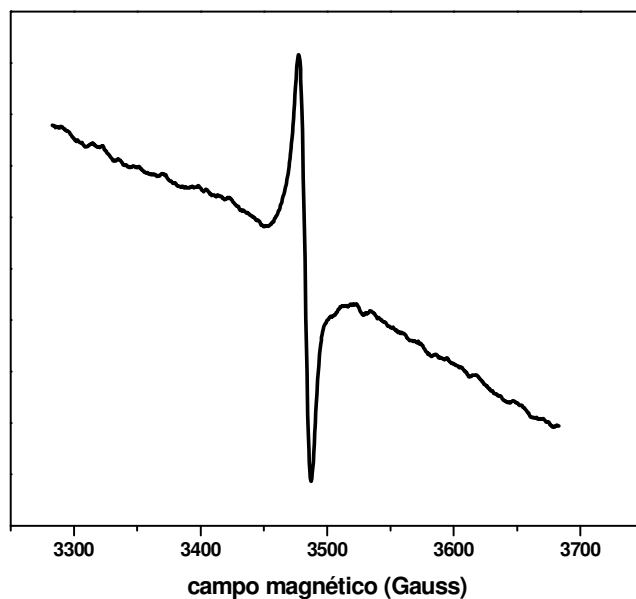


Figura 7. Espectro de RPE do produto obtido da polimerização química. O pó foi introduzido num tubo de quartzo de 4 mm.

Na figura 8 tem-se a termogravimetrias do composto obtido após a lavagem e sua respectiva DTG. Pela figura, nota-se que o comportamento da TG e DTG são completamente diferentes das TG e DTG do oxidante manganato de bário mostradas na figura 9. Observando a DTG da figura 8, pode-se concluir que possivelmente até a temperatura de 400⁰ C houve a queima quase que total do composto. A partir desta temperatura, pode ser que gradativamente os carbonos, em forma de carvão, são queimados. Os valores de variação de massa da TG mostram que pode haver apenas uma percentagem de 10% de contaminação.

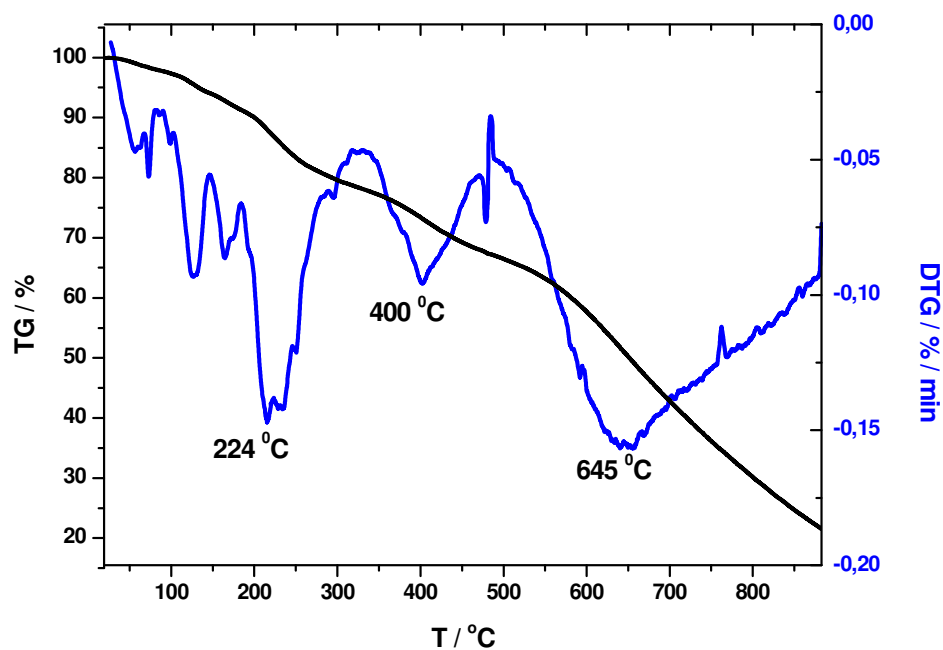


Figura 8. Curvas resultantes da análise térmica gravimétrica e sua diferencial do produto obtido pela polimerização química em atmosfera de oxigênio.

Na figura 9 tem-se a TGA do manganato de bário em forma de pó e sua respectiva DTG. Observa-se que até a temperatura de 800⁰ C há três quedas referentes às, provavelmente, perdas dos oxigênios do BaMnO₄. Analisando melhor os valores de variação de massa verifica-se que do manganato de bário queimou-se, aproximadamente 18%, essa percentagem pode ser referida a perda dos três oxigênios, sendo 6% de cada vez, aproximadamente. O restante, Manganês e Bário, fica retido no cadinho.

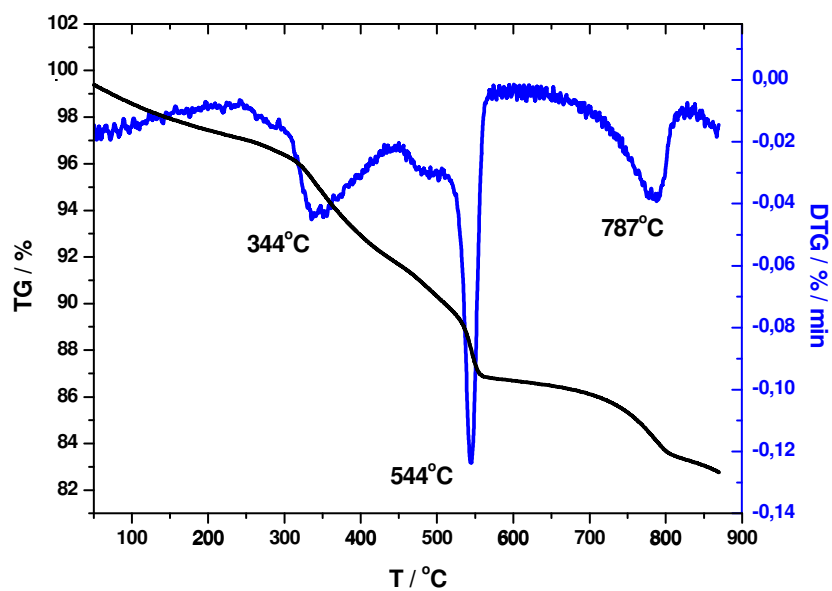


Figura 9. Curvas resultantes da análise térmica gravimétrica e sua diferencial do oxidante BaMnO_4 em atmosfera de oxigênio.

Na figura 10 tem-se a micrografia do pó obtido, o qual apresenta uma morfologia granular.

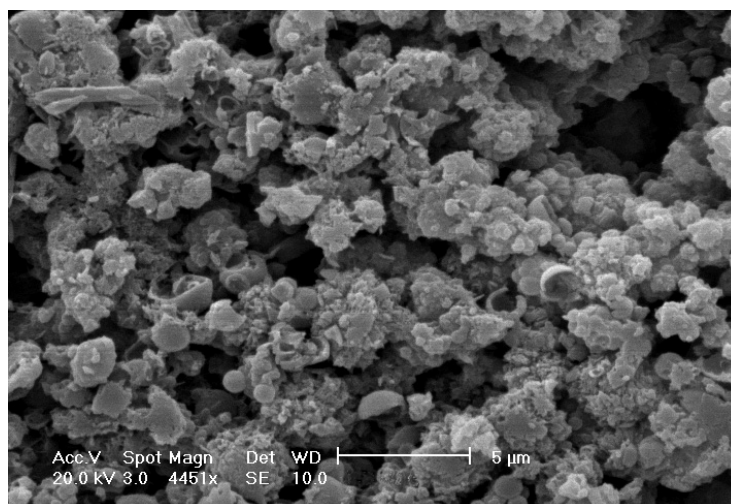


Figura 10. Micrografia do produto obtido em forma de pó na polimerização química do OAF.

Também foi feita a análise por difração de raios-X do produto obtido da polimerização. De maneira geral, através da análise da figura 11, o produto obtido é mais amorfo, mas possui alguns picos que definem uma certa cristalinidade. Utilizou-se um porta amostra de alumínio para que o halo amorfo da amostra não fosse confundido com o halo amorfo do vidro. Esses picos não são confundidos com os do alumínio, pois estes são bem intensos e na faixa de 2θ igual a 35 a 80 (referentes aos 4 últimos picos).

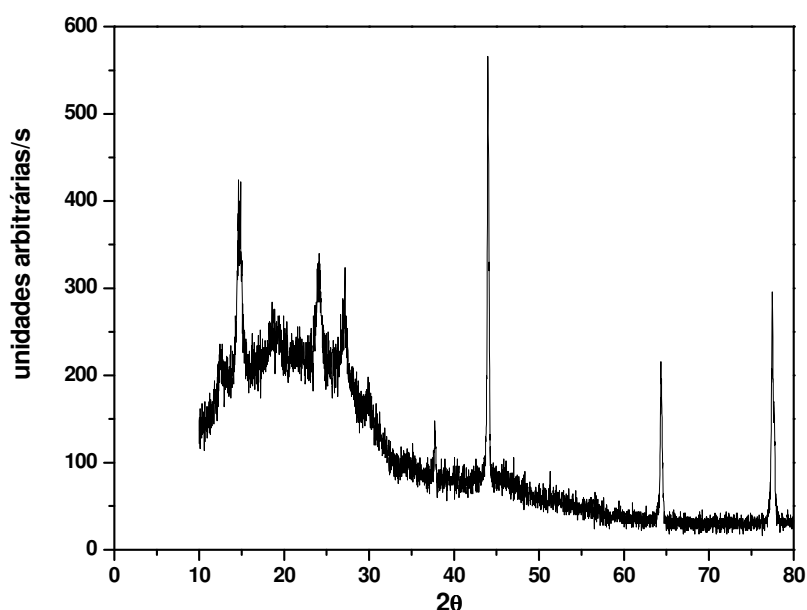


Figura 11. Difratograma do produto obtido na polimerização química sobre porta amostra de alumínio.

Para melhor verificarmos o grau de cristalinidade do produto obtido, na figura 12 tem-se a comparação do difratograma do produto obtido com o do BaMnO_4 . Percebe-se que os poucos picos deste não se confundem com os BaMnO_4 , a intensidade e definição dos picos cristalinos do sal de bário são bem evidentes.

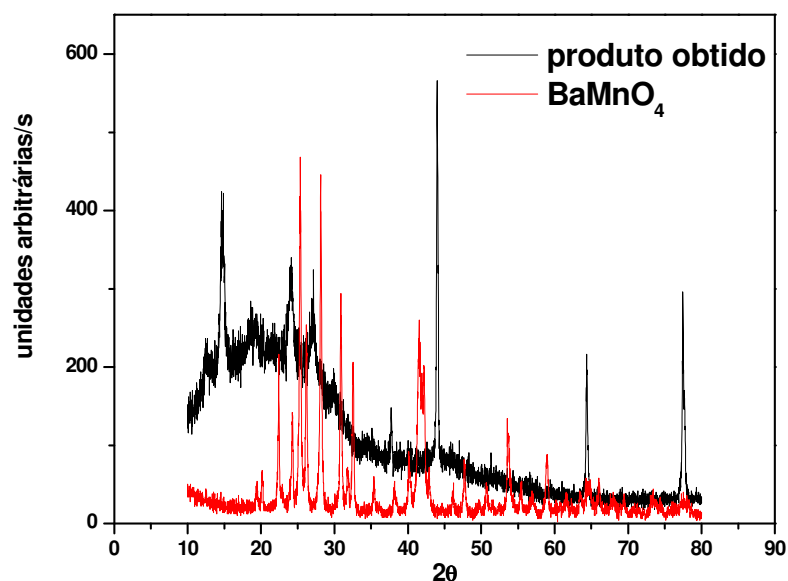


Figura 12. Difrátogramas do produto obtido na polimerização química e do BaMnO_4 sobre porta amostra de alumínio.

Na figura 13 tem-se o espectro de infravermelho do produto obtido da polimerização química. Pelo espectro, notam-se as bandas referentes às principais ligações existentes na molécula obtida. A frequência de 3300 cm^{-1} se refere à presença de ligações de N-H e de grupos NH_2 , a banda em 2924 cm^{-1} se refere à deformação axial da ligação C-H em aromáticos de estruturas fenólicas, a banda em 2600 cm^{-1} se refere a grupos fenólicos presentes e a banda em 1680 cm^{-1} se refere a grupos carbonilas, a deformação axial C=C do anel aromático e o estiramento axial da ligação C = O é representado pela banda em 1593 cm^{-1} , que deve ser uma banda acoplando as duas ligações. A deformação axial C=C do anel imina ocorre na região de 1493 cm^{-1} , o pico em 1276 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento das ligações C-N, o pico em 1100 cm^{-1} representa a ligação C-O-C. A deformação angular fora do plano da ligação C=C é representado pela banda existente na região de aproximadamente 600 cm^{-1} . Estas bandas são compatíveis com as ligações esperadas para o AFZ (3-aminofenoxazona), que é o composto obtido pela polimerização química, e que em alguns trabalhos é considerado o monômero da

polimerização eletroquímica^{11, 30}, portanto, este é provavelmente o produto obtido nesta polimerização química.

Portanto, com a interpretação do espectro de FTIR e observando voltametrias de formação do filme polimérico sobre Pt, a partir da água-mãe (figura 5), pode-se concluir que o AFZ é o monômero responsável pela formação do filme sobre a platina, que nada mais é do que o próprio POAF, ou seja, o AFZ deve ser o monômero das polimerizações química e eletroquímica do OAF. Este fato será mais discutido na seção 10 deste capítulo.

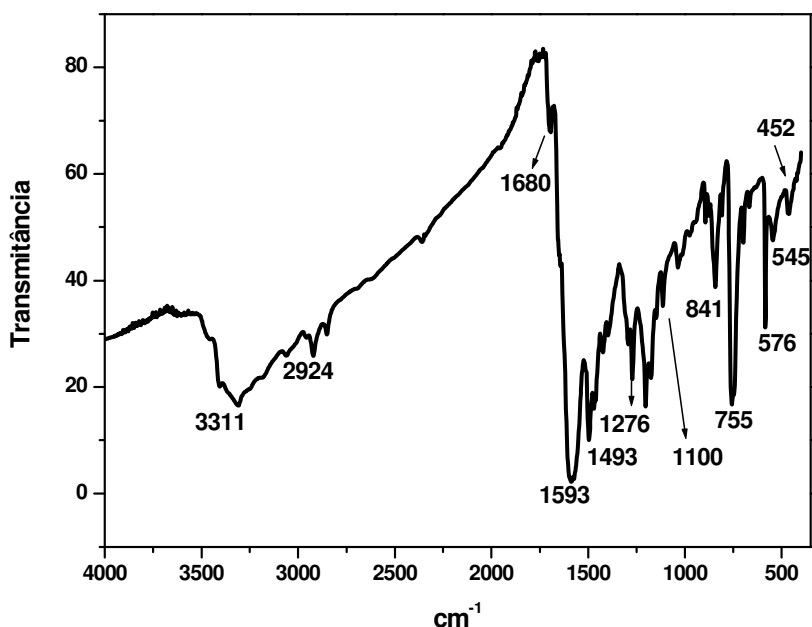


Figura 13. Espectro de infravermelho do produto obtido na polimerização química.

2. Bicamadas Poliméricas sintetizadas eletroquimicamente

Os resultados apresentados anteriormente (seções 1.1 e 1.2) mostraram que os filmes de POAF sintetizados eletroquimicamente são finos e, portanto, apresentam uma série de dificuldades para sua caracterização e aplicações dos filmes em diferentes dispositivos. Deste modo, um outro estudo foi iniciado com enfoque na formação de bicamadas de POAF com polianilina, devido a uma série

de características que as bicamadas apresentam, por exemplo, dispositivos fotovoltaicos com estruturas em bicamadas de semicondutores orgânicos podem apresentar maior eficiência do que dispositivos com um único material, devido ao aumento da dissociação de *excitons*. Ainda, a síntese eletroquímica de bicamadas de polímeros condutores é bastante interessante, pois possibilita a deposição sucessiva de camadas de diferentes polímeros sem dissolver uma camada previamente depositada, como pode ocorrer pelo método “*spin coating*”^{75,76}.

2.1. Polimerização de *o*-aminofenol sobre polianilina

Nos estudos de formação de bicamadas inicialmente um filme de POAF foi depositado sobre um filme PANI. Para a eletropolimerização dos monômeros nas bicamadas utilizou-se as informações da literatura que indicam que a melhor condição de formação da PANI é o pH ácido³⁶ e para a deposição de POAF os estudos realizados inicialmente no desenvolvimento deste projeto, que mostraram que um filme mais espesso e aderente é obtido em baixas velocidades de varredura de potenciais. As soluções utilizadas na eletropolimerização, foram *o*-aminofenol 1mmolL^{-1} em meio de $0,1\text{molL}^{-1}$ HCl/ $0,4\text{molL}^{-1}$ NaCl e de anilina $0,1\text{molL}^{-1}$ em $0,5\text{molL}^{-1}$ de HCl e as bicamadas foram depositadas por voltametria cíclica.

Na figura 14 apresenta-se a resposta do filme de PANI previamente crescido na solução de HCl e as primeiras voltametrias de formação do filme de POAF sobre o filme de PANI. Nesta figura é possível observar que o voltamograma correspondente à formação de POAF sobre PANI apresenta os picos redox característicos da resposta da PANI (a_1/c_1 , a_2/c_2) correspondentes à interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina e esmeraldina e à interconversão entre os estados de oxidação esmeraldina e pernigranilina. Estas reações redox fazem com que existam uma variação contínua do grau de oxidação entre as formas completamente oxidadas e reduzidas da PANI³⁶. Os processos redox em potenciais intermediários (a_3/c_3 , a_4/c_4) são característicos da formação de POAF como pode-se concluir comparando-se com a figura 1 onde se observa os picos c/c' e a . Na figura 1 o pico de redução correspondente ao pico de oxidação a não é muito visível porque a velocidade de varredura é maior nesta figura. Portanto,

estes processos redox podem ser atribuídos aos processos discutidos anteriormente. Cabe ressaltar que o processo de degradação da PANI, que ocorre em 0,5 V, é inibido pela presença do filme de POAF depositado sobre a PANI. Experimentalmente notou-se que este filme de POAF formou-se mais rapidamente sobre o filme de PANI já condutor, obtendo-se um filme de coloração esverdeada bem escura.

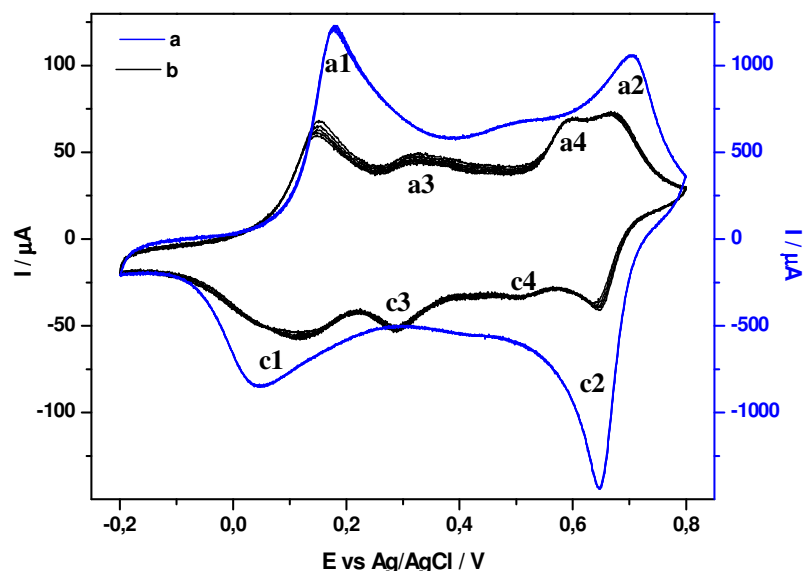


Figura 14. Voltamogramas cíclicos (a) da resposta de um filme de PANI depositado sobre Pt em meio de HCl $0,5\text{molL}^{-1}$, 100 mV/s e (b) dos primeiros ciclos de formação de POAF sobre PANI depositado sobre Pt em meio de HCl $0,1\text{ molL}^{-1}$ e de NaCl $0,4\text{ molL}^{-1}$, 5 mV/s .

Na figura 15 estão representados os voltamogramas de polimerização de *o*-aminofenol sobre filme de PANI, onde se apresentam a primeira e a última série de 10 ciclos. Pode-se observar que a corrente associada a alguns processos redox aumentam ou diminuem com o aumento no número de ciclos. Os picos redox a2/c2 da PANI deslocam-se para valores mais negativos e diminuem de intensidade durante a polimerização e se sobrepõem aos picos a4/c4 do POAF que também diminuem assim como ocorreu na polimerização do *o*-aminofenol sobre Pt. O processo redox entre 0,1 e 0,17 V pode ser associado aos picos d/d' observados na figura 1 e aos picos a1/c1 da PANI, na verdade à medida que o filme de POAF cresce sobre o filme de PANI os picos a1/c1 devem decrescer e os picos d/d'

aumentam e o resultado que se observa é um deslocamento no potencial e um aumento na corrente. Estes resultados demonstram que à medida que ocorre a formação de POAF sobre o filme de PANI a resposta voltamétrica característica da PANI vai se perdendo e tende àquela observada para um filme de POAF sobre Pt e, portanto, pode-se concluir que o filme de POAF recobre todo o polímero que foi depositado primeiro. O fato do segundo pico referente à formação do bipólaron (pico b da figura 1) ter reversibilidade nesta bicamada pode significar que o filme formado é mais condutor.

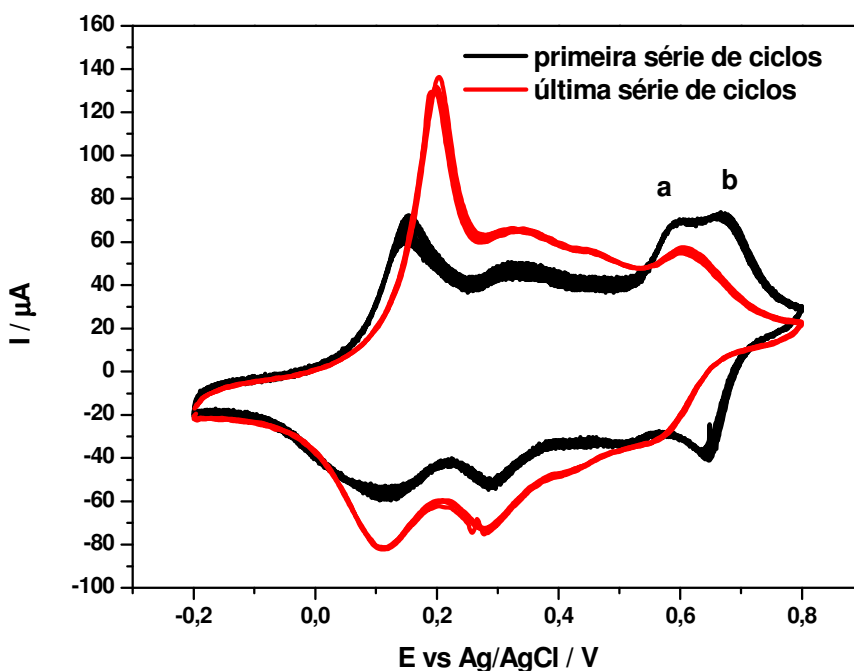


Figura 15. Voltametrias obtidas da formação do filme de POAF sobre PANI: primeiros ciclos (ciclo número 1 ao ciclo número 10) e últimos ciclos (ciclo número 31 ao ciclo número 40) a 5 mV/s em meio de HCl/NaCl na concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$.

2.2. Resposta Voltamétrica da bicamada de POAF sobre PANI

Na figura 16 apresentam-se os voltamogramas onde se compara a formação do POAF e sua resposta voltamétrica sobre um filme de PANI. Os pares redox que ocorrem nesta resposta voltamétrica foram explicados anteriormente, quando da discussão sobre a figura 14 na seção 2.1 deste capítulo. Esta figura

apenas mostra como a resposta voltamétrica é semelhante à voltametria de formação desta bicamada.

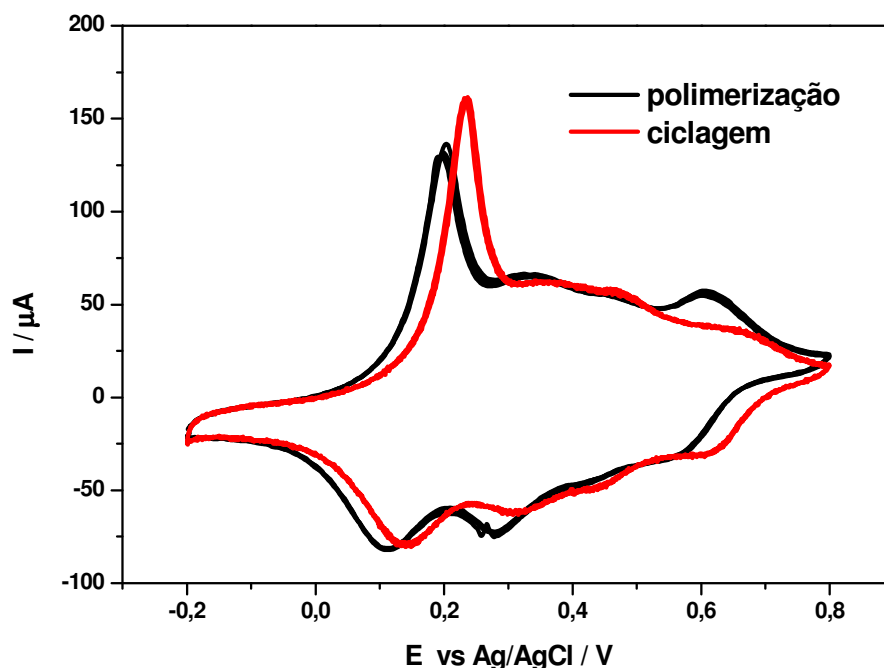


Figura 16. Voltametrias obtidas da formação do filme de POAF sobre PANI (aproximadamente 130 ciclos) e sua resposta voltamétrica em meio de HCl/NaCl na concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s .

2.3. Polimerização de anilina sobre poli(o-aminofenol)

Na figura 17 estão representados os voltamogramas de polimerização da anilina sobre um filme de POAF, onde se apresentam a primeira e a última série de ciclos. O interessante neste caso é que o filme formado é de coloração marrom avermelhada como do POAF.

Inicialmente, os voltamogramas assemelham-se aos de polimerização de OAF e somente depois da terceira série de ciclos é que se notou uma mudança. Este fato indica que o filme de POAF age como um inibidor da polimerização da ANI. Entretanto na quarta série de ciclos inicia-se a polimerização da ANI e as últimas voltametrias de formação desta bicamada é bem parecida com o perfil voltamétrico da PANI, principalmente nos processos redox que ocorrem em

potenciais menos positivos.

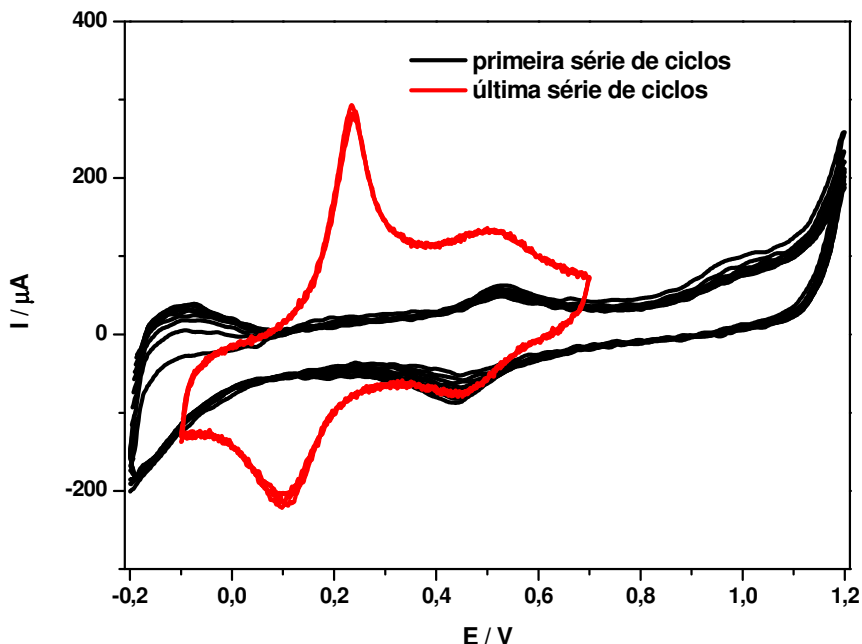


Figura 17. Voltametrias obtidas da formação do filme de PANI sobre POAF: primeiros ciclos (ciclo número1 ao ciclo número10) e últimos ciclos (ciclo número 61 ao ciclo número 70) a 100 mV/s em meio de HCl 0,5 molL⁻¹.

2.4. Resposta voltamétrica da bicamada de PANI sobre POAF

Na figura 18 apresentam-se os voltamogramas de formação e resposta voltamétrica do filme de PANI sobre POAF em HCl 0,5 molL⁻¹ a 100mV/s e observa-se que a forma dos voltamogramas obtidos é semelhante ao do POAF, mostrando que este filme apesar de estar sob o filme de PANI está mais ativo. Este fato fica ainda mais evidente na comparação da figura 19, entre as respostas eletroquímicas dos filmes de POAF e do filme de PANI sobre POAF a 5 mV/s, que mostra o mesmo processo redox existente na voltametria de resposta do POAF, com alguns deslocamentos.

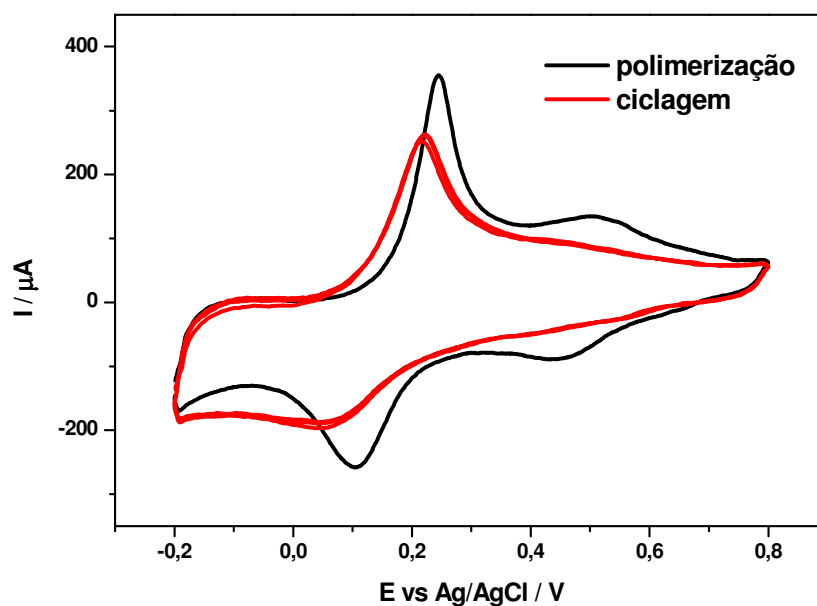


Figura 18. Voltamograma de formação do filme de PANI sobre POAF (ciclo número 70) e a sua resposta voltamétrica em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 100 mV/s .

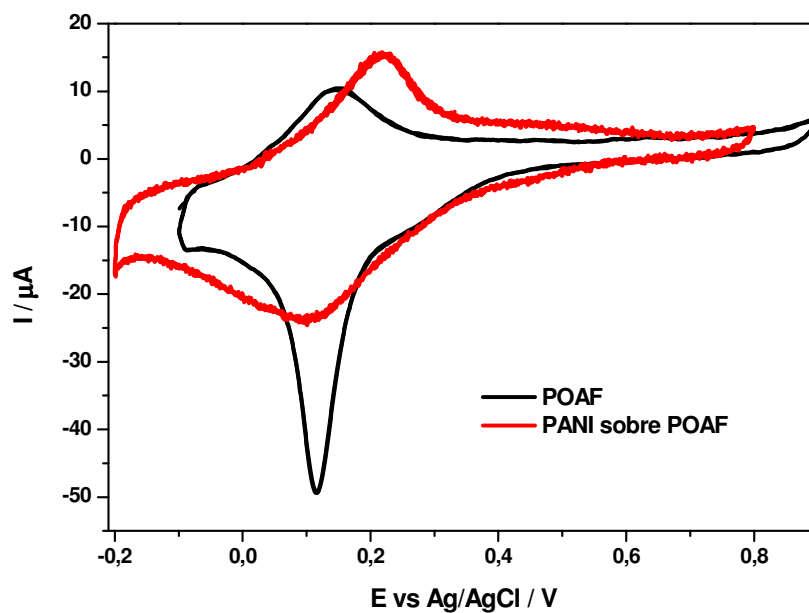


Figura 19. Voltamogramas das respostas voltamétricas do filme de POAF (após aproximadamente 200 ciclos) em meio de HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e NaCl $0,4 \text{ molL}^{-1}$ e do filme de PANI sobre POAF em meio HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ ambos a 5 mV/s .

2.5. Comparação das bicamadas

Na figura 20 apresentam-se os voltamogramas de formação das bicamadas PANI sobre POAF, POAF sobre PANI e dos filmes de PANI e POAF. Comparando-se as voltametrias das bicamadas e do POAF, a bicamada de PANI sobre POAF é mais parecida com a do filme de POAF.

Conclui-se que os primeiros processos redox de ambas as bicamadas estão deslocados para processos mais positivos em comparação à voltametria da PANI, indicando a presença do processo redox da formação do POAF (picos d e d' da figura 1) e que o segundo processo redox é mais facilitado pela presença da ANI. O filme de POAF se deposita mais facilmente sobre PANI do que quando se polimeriza OAF diretamente sobre o eletrodo nas mesmas condições experimentais, pelo fato do depósito de POAF ser sobre uma camada de PANI já condutora. Também, nesta bicamada o pico de oxidação (b) referente a formação de bipólarons do POAF apresenta reversibilidade podendo indicar um aumento de condutividade. A bicamada de PANI sobre POAF mostra, mais evidentemente, que o segundo processo não é devido à interconversão de esmeraldina a pernigranilina que ocorre na PANI e sim ao processo redox c e c' da formação de POAF mostrado na figura 1, só que deslocado a potenciais mais positivos. A vantagem da formação das bicamadas é, portanto, a formação de filmes com caráter de POAF com um possível aumento da sua condutividade.

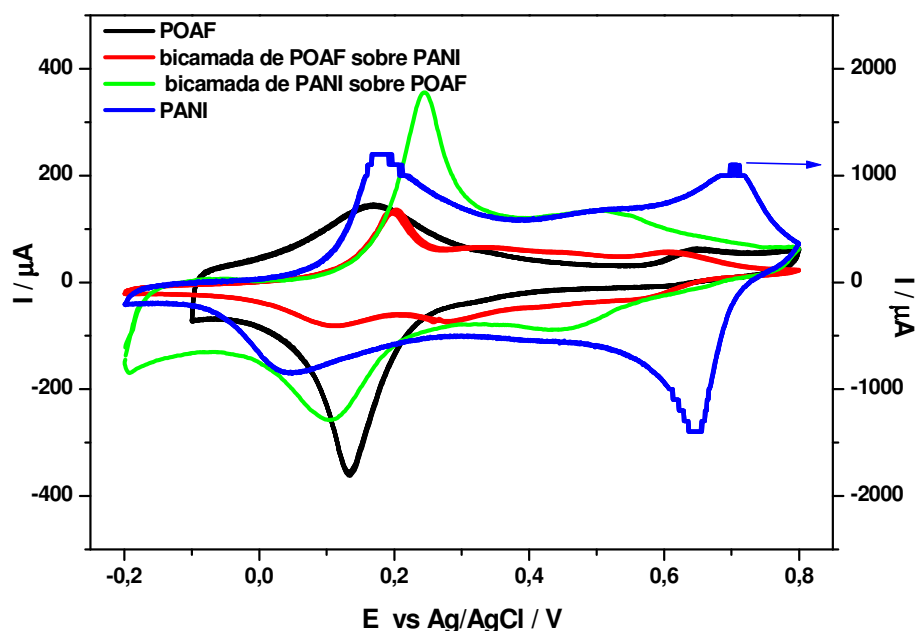


Figura 20. Voltametrias comparativas obtidas da formação do filme de POAF e PANI e bicamadas em meios ácidos.

3. Copolímeros sintetizados eletroquimicamente e sua caracterização eletroquímica

Foi observado que a polimerização de OAF ocorre a uma velocidade muito baixa e é sabido que a polimerização de um dado monômero pode ser facilitada na presença de outro monômero que se polimeriza mais facilmente, como é o caso do monômero ANI. Assim, com o intuito de eletrossintetizar um copolímero, com os dois monômeros na cadeia polimérica, foi utilizado uma mistura de anilina e *o*-aminofenol, em meio de ácido clorídrico na formação do filme polimérico sobre platina a uma velocidade de 50 mV/s e à partir de um certo número de ciclos (aproximadamente 20 ciclos) a velocidade de varredura passou a ser de 5 mV/s. Optou-se por utilizar o HCl, pois os trabalhos da literatura indicam que este eletrólito é o melhor na formação da PANI em seu estado mais condutor³⁶.

Nos estudos de copolimerização utilizou-se duas soluções com diferentes eletrólitos, as quais foram: 1mmolL⁻¹ de *o*-aminofenol e 0,1 molL⁻¹ de anilina em 0,5 molL⁻¹ de HCl e a outra 1mmolL⁻¹ de *o*-aminofenol e 0,1 molL⁻¹ de anilina em 0,1 molL⁻¹

¹ de HCl e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Na figura 21 são apresentados os voltamogramas obtidos para a formação do filme de copolímero sobre Pt e observa-se que o perfil voltamétrico observado é como se só existisse anilina na solução de eletropolimerização. Este resultado era esperado, pois a anilina encontra-se em solução em uma maior concentração em relação ao OAF e esta concentração foi utilizada, a princípio, para podermos fazer comparações com as polymerizações das bicamadas. Nesta figura pode-se observar que as correntes associadas aos processos redox aumentam durante a ciclagem indicando que o filme está crescendo e o processo de oxidação irreversível que ocorre em aproximadamente $1,0 \text{ V}$ decresce até desaparecer, da mesma forma que ocorre na formação da PANI. A análise visual do filme formado mostrou que a quantidade de material depositado é bastante significativa tornando possível as análises de infravermelho, com pastilha de KBr. Estes resultados serão mostrados na seção 10 deste capítulo.

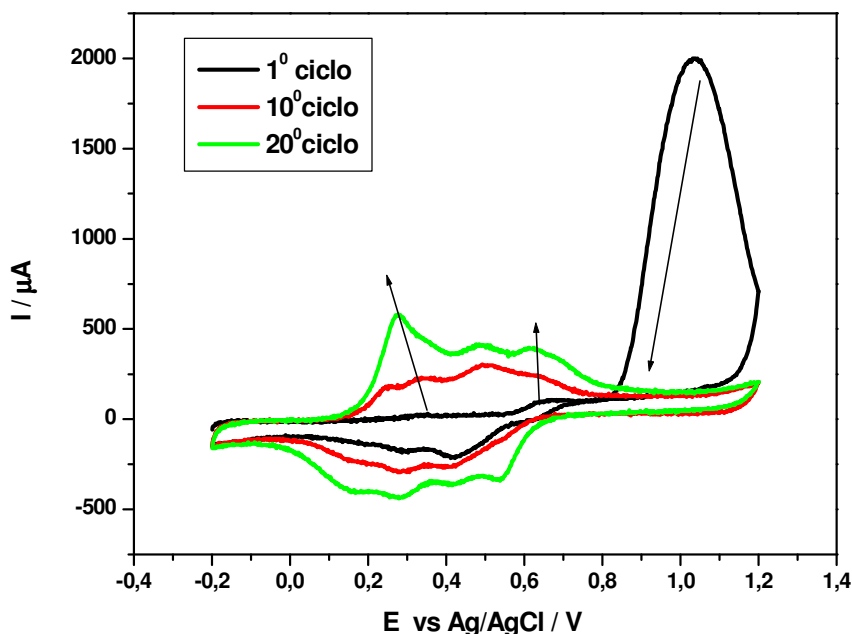


Figura 21. Voltametrias de formação do copolímero PANI - POAF (20 ciclos) sobre Pt em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o-aminofenol 1 mmol L^{-1} e anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV/s .

Na figura 22 apresentam-se os voltamogramas obtidos para a formação do copolímero, nas mesmas condições da figura 21, a uma menor velocidade de varredura. Nesta velocidade de varredura observa-se 4 pares redox, como no caso da figura 28, com um leve deslocamento no potencial de pico, entretanto, estes picos estão mais pronunciados, principalmente o par redox entre 0,1 e 0,2 V. Estes processos redox podem ser associados aos pares redox das voltametrias de formação dos filmes de PANI e POAF. Os processos redox a1/c1 e a4/c4 correspondem aos principais processos que ocorrem na formação da PANI (figura 30) e os processos a2/c2 e a3/c3 são característicos da formação de POAF (figura 1).

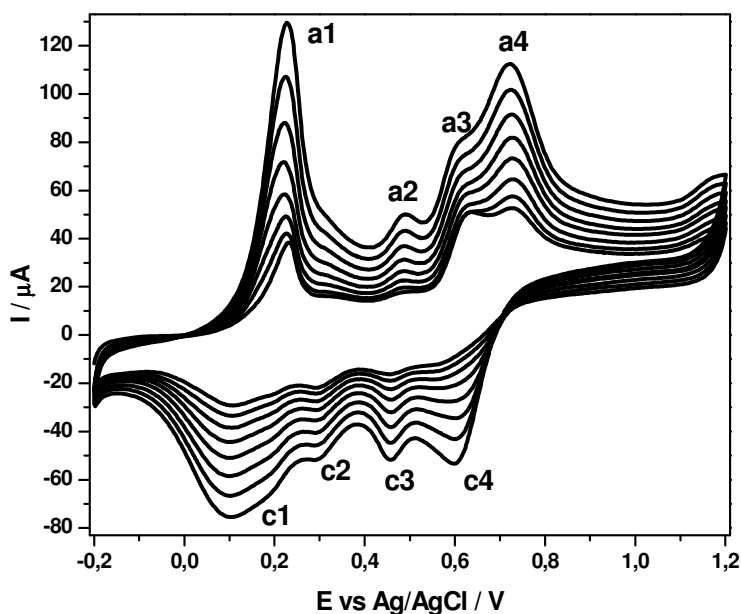


Figura 22. Voltametrias de formação do copolímero PANI – POAF (referentes aos ciclos de números 21 ao 28) em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s .

Na figura 23 mostra-se a sobreposição dos voltamogramas cíclicos obtidos nas formações do copolímero e da PANI, na mesma concentração de ANI. Observa-se que o voltamograma de formação da PANI e o de formação do copolímero possuem certas semelhanças, mas pode-se salientar que um atenuado processo redox em 0,3 V, assim como o processo de oxidação em 0,6 V, ocorrem apenas na

formação do copolímero. Nota-se ainda na figura 30 que o primeiro processo redox ocorre a potenciais um pouco menos positivos para o copolímero, indicando um favorecimento na formação dos pólarons, entretanto o segundo processo não é tão favorecido em relação a PANI, pois o efeito eletrônico da hidroxila não é tão evidente porque a concentração de OAF é baixa.

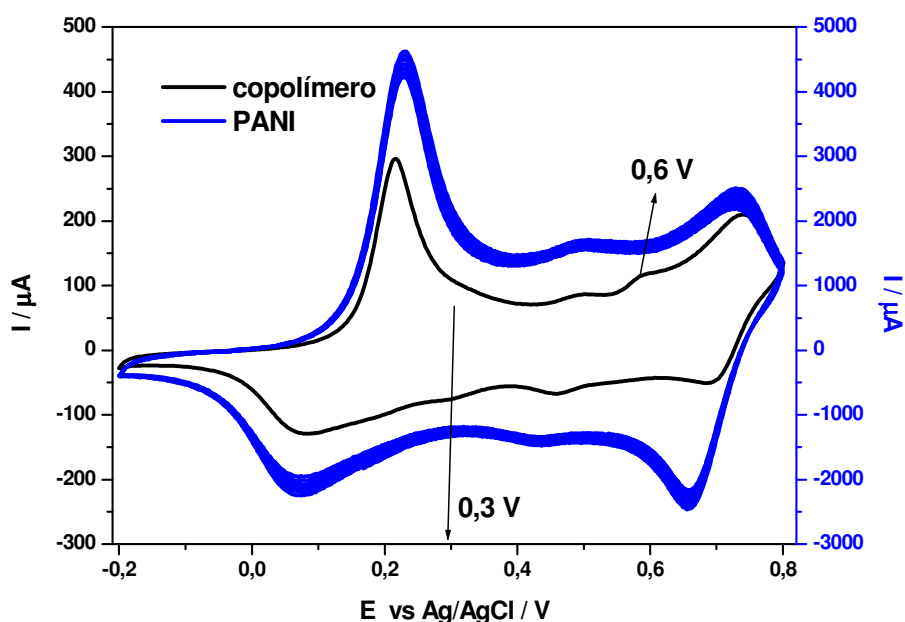


Figura 23. Voltamogramas cíclicos da formação da PANI (50 ciclos aproximadamente) sobre Pt a 100 mV/s e último ciclo de formação do copolímero (ciclo número 28) sobre Pt a 5 mV/s ambos em meio de HCl 0,5 molL⁻¹.

Na figura 24 apresenta-se o voltamograma obtido da resposta voltamétrica do copolímero em comparação com o último ciclo de formação deste, onde visualiza-se que o estudo deste copolímero é perfeitamente viável, pois a curva obtida mostra que muito do filme permanece sobre o eletrodo, além do que este filme de copolímero é bem mais espesso e facilmente será caracterizado pelas técnicas pretendidas. Além disso, nesta comparação nota-se que as voltametrias de formação e ciclagem são bastante semelhantes. O fato do pico em 0,6 V não ocorrer na resposta eletroquímica, mostra mais uma vez que nesta condição experimental esse perfil voltamétrico é semelhante ao perfil voltamétrico da PANI como mostrado no trabalho de Mu⁴⁹.

Observou-se que a formação do copolímero é bem reprodutível, uma vez que foram realizados vários experimentos nas mesmas condições experimentais obtendo-se voltametrias de formação e de resposta bastante semelhantes e os filmes poliméricos formados apresentaram as mesmas características de coloração e espessura, mediante observação das correntes de pico.

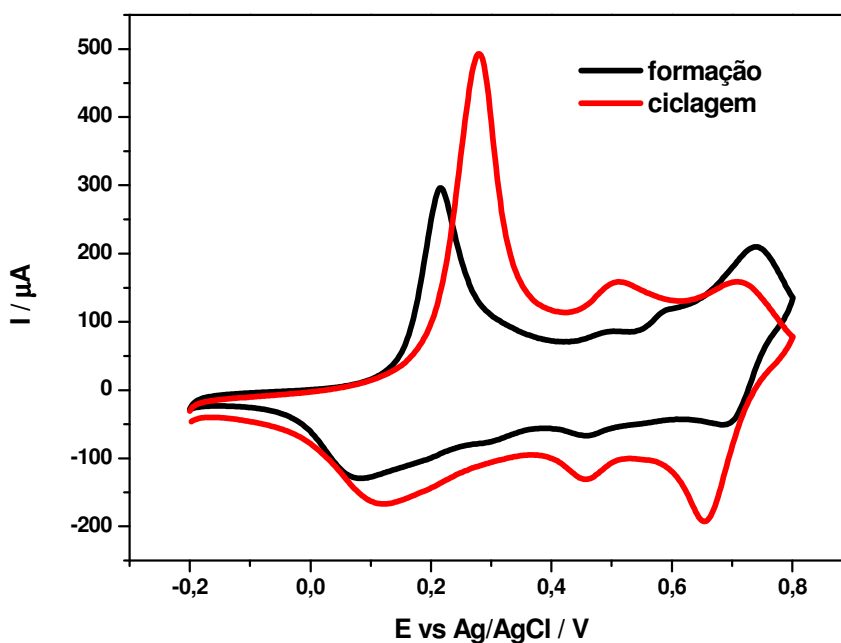


Figura 24. Voltametrias da ciclagem de copolímero e do último ciclo da formação do copolímero (ciclo número 28) em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s .

Na figura 25 comparam-se as respostas eletroquímicas dos dois homopolímeros e de seu copolímero feitas em meio de ácido. Nota-se que o filme formado a partir da solução com concentração de $0,1 \text{ M}$ de ANI e 1 mM de OAF apresenta um comportamento voltamétrico diferente dos seus homopolímeros, contudo, por ser esse copolímero formado com maior quantidade de ANI o perfil do voltamograma é semelhante ao da PANI, mas os processos redox estão localizados entre os processos redox da PANI, além disso as correntes de pico são menores no copolímero.

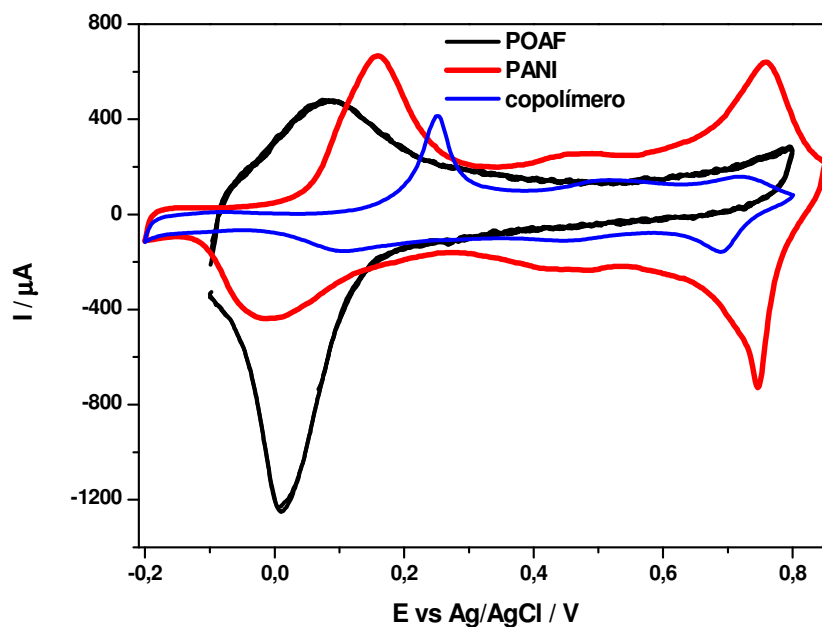


Figura 25. Respostas voltamétricas do copolímero em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, do POAF em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ e da PANI em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ todos a 50 mV/s .

Na figura 26 comparam-se as respostas voltamétricas obtidas das bicamadas com a resposta voltamétrica do copolímero, depositados sobre platina. Observa-se que os processos redox a potenciais mais positivos são bem diferentes entre todas as voltametrias. O primeiro processo redox nas três voltametrias que corresponde à oxidação da forma mais reduzida (forma amina) estão um pouco próximos, contudo, no copolímero a intensidade da corrente de pico é bem maior neste processo do que nas bicamadas. Pode-se dizer que como há diferenças entre as respostas das bicamadas e do copolímero, este não é apenas uma sobreposição dos seus homopolímeros como ocorre nas bicamadas. Ainda se observa que, enquanto na formação das bicamadas, o caráter de POAF prevalece, na formação do copolímero com maior concentração de anilina na seguinte condição anilina $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e o-aminofenol 1 mmolL^{-1} em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, o caráter de PANI prevalece.

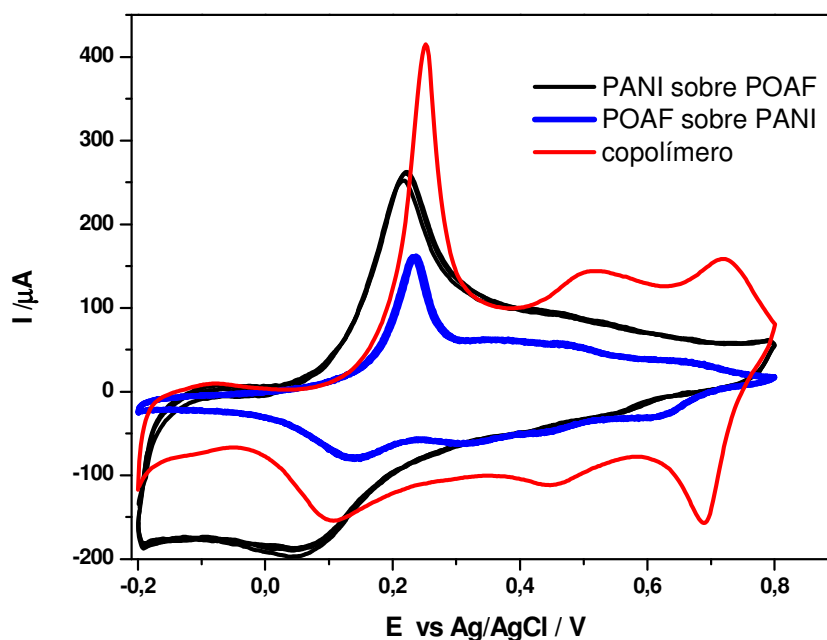


Figura 26. Respostas voltamétricas do copolímero, da bicamada PANI sobre POAF em HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e da bicamada POAF sobre PANI em meio de HCl / NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 50, 100 e 5 mV/s , respectivamente.

Um outro estudo realizado foi o efeito da adição de um eletrólito suporte, NaCl, no meio de síntese. Na figura 27 tem-se as voltametrias da formação do copolímero no segundo meio citado no início desta seção (HCl/NaCl nas concentrações de $0,1/0,4 \text{ molL}^{-1}$). Observa-se que a partir do primeiro ciclo há um decréscimo gradual no processo irreversível que ocorre em aproximadamente $0,9 \text{ V}$, enquanto os outros processos redox crescem. Comparando esta formação do copolímero com a figura 21, os processos redox iniciais são bastante semelhantes.

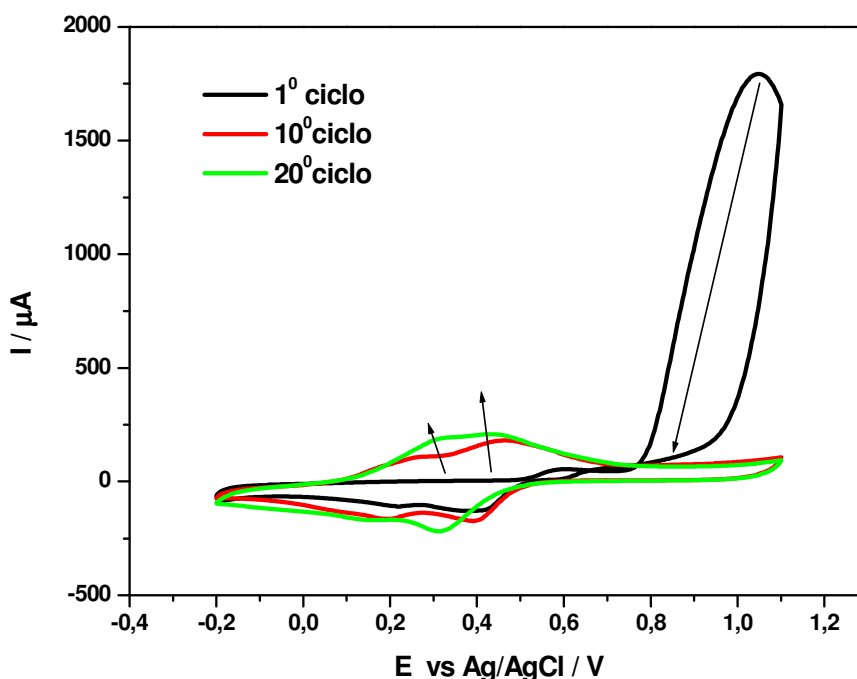


Figura 27. Voltametrias cíclicas obtidas da formação do filme de copolímero PANI-POAF (20 ciclos) sobre Pt em meio de HCl/NaCl nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mV/s .

Na figura 28 apresentam-se os voltamogramas cíclicos da formação do copolímero, obtidos nas mesmas condições da figura 28, a uma menor velocidade de varredura. Os processos redox indicados na figura podem ser associados aos processos redox das voltametrias de formação dos filmes de PANI e POAF, como mencionado anteriormente (figura 22). Os processos redox a1/c1 correspondentes ao primeiro processo redox da formação da PANI, referente a formação de pólarons, já os demais processos são todos justificados pela presença conjunta dos dois monômeros na cadeia polimérica. O processo redox a2/c2 correspondem ao processo redox c/c' visto na figura 1, contudo os potenciais estão um pouco deslocados a potenciais mais negativos em relação à figura 1, mostrando que a presença da ANI está favorecendo a copolimerização, o processo redox a4/c4 é correspondente à formação de pólarons na formação de POAF, pico a da figura 1, também deslocado para potenciais mais negativos em relação à figura 1, indicando um maior favorecimento na copolimerização. E se o processo a3/c3 for produto de

degradação da PANI também um pouco deslocado, este é inibido pela presença do OAF.

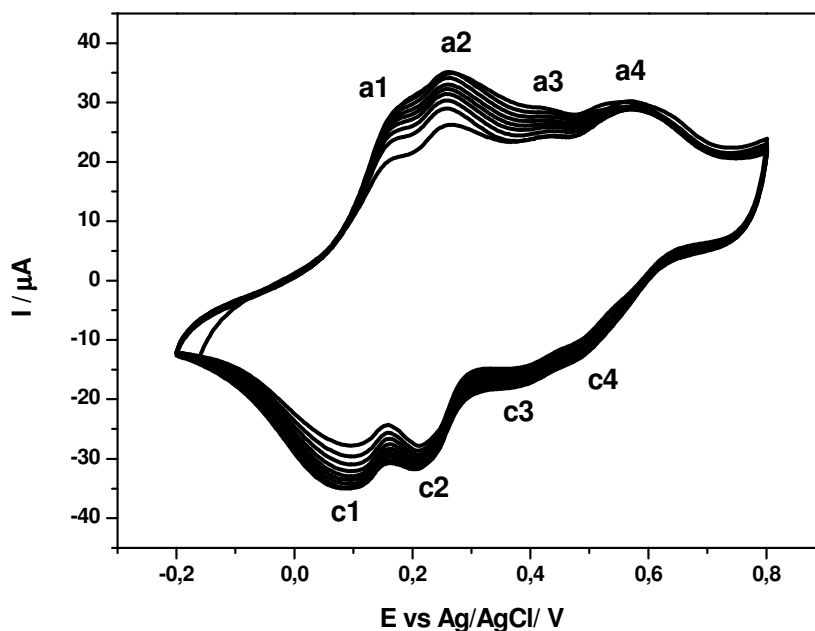


Figura 28. Voltametrias cíclicas obtidas da formação do filme de copolímero (referentes aos ciclos de número 21 ao 29) sobre Pt em meio de HCl/NaCl nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s .

Na figura 29 mostra-se a resposta eletroquímica do copolímero formado em meio de HCl/NaCl comparando com o último ciclo da polimerização entre os potenciais $-0,2$ e $0,8 \text{ V}$. Nota-se que há muita semelhança entre as curvas indicando que boa parte do filme realmente está aderido ao eletrodo e que na resposta voltamétrica alguns processos redox, referentes a formação de pólarons na PANI e de seu produto de degradação, próximo a $0,5 \text{ V}$, ficam mais evidentes do que na formação.

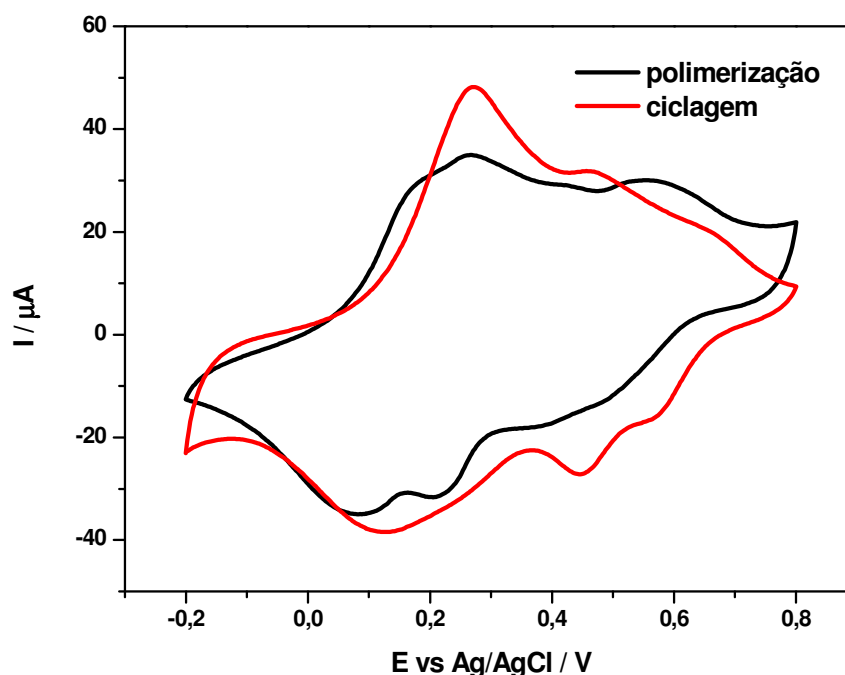


Figura 29. Voltametrias da ciclagem de copolímero e do último ciclo da formação do copolímero (ciclo número 29) obtido sobre Pt em meio HCl/ NaCl nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s .

Na figura 30 compara-se a resposta voltamétrica da PANI a 50 mV/s , com a resposta voltamétrica do copolímero, em solução de HCl/NaCl a 5 mV/s e nota-se que o perfil da voltametria é totalmente diferente da voltametria da PANI. Em comparação com a figura 25, onde o copolímero foi formado em meio de ácido somente, o perfil da voltametria é quase idêntico ao da PANI. Neste caso os processos redox a potenciais mais negativos são semelhantes aos da PANI, contudo estão deslocados a potenciais mais positivos, indicando que neste primeiro processo a copolimerização não é tão favorecida. O segundo processo redox ocorre a potenciais menos positivos, indicando que o efeito eletrônico no caso da hidroxila do OAF está sendo importante para garantir o processo de copolimerização. O perfil voltamétrico geral desta copolimerização é como uma mistura dos aspectos eletroquímicos do POAF e da PANI. Talvez a presença do eletrólito suporte NaCl promova uma mobilidade iônica no processo de copolimerização facilitando a

interação entre os monômeros. Portanto, nesta condição experimental de copolimerização, o copolímero perde aquele caráter mais típico da PANI e ambos os monômeros participam mais ativamente da formação do copolímero.

Entretanto, a formação de um copolímero mais espesso ocorre em solução de HCl. Isto pode ser visualizado comparando as figuras 23 e 29 em que se observa que durante a formação do copolímero com a mesma velocidade de varredura, a corrente de pico dos processos redox existentes são maiores no meio de HCl do que no meio de HCl/NaCl. Como é necessária uma maior quantidade de copolímero para as caracterizações a primeira condição experimental é melhor.

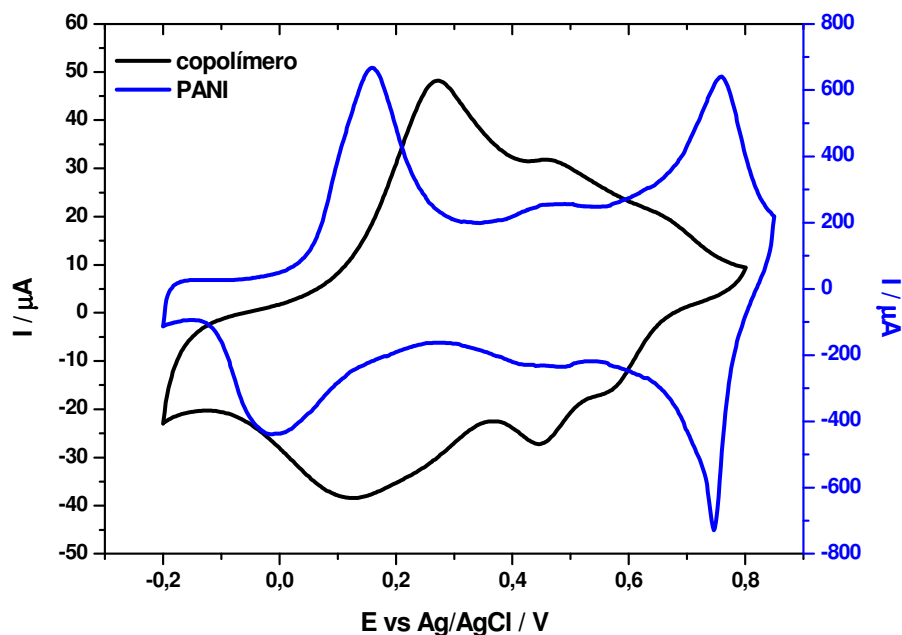


Figura 30. Resposta voltamétrica do copolímero em meio HCl/NaCl nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s e da PANI em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mV/s .

Na figura 31 tem-se a comparação das respostas voltamétricas das bicamadas e do copolímero formado em meio de HCl/NaCl. Neste caso o perfil voltamétrico do copolímero está mais parecido com a sobreposição do filme de POAF sobre PANI, indicando a presença de processos redox que ocorrem na resposta voltamétrica do POAF e da PANI, portanto, o copolímero tem em sua

estrutura a adição de ambos os monômeros. Contudo em comparação com as bicamadas esse copolímero é menos espesso e nota-se isso pela corrente de pico alcançada nos processos redox. Além disso, a reversibilidade dos picos (a) e (b) que podem ser comparados aos processos de formação de pólarons e bipólarons na polimerização do OAF (figura 1), os quais se acoplaram em aproximadamente 0,6 V, pode indicar uma maior condutividade deste copolímero.

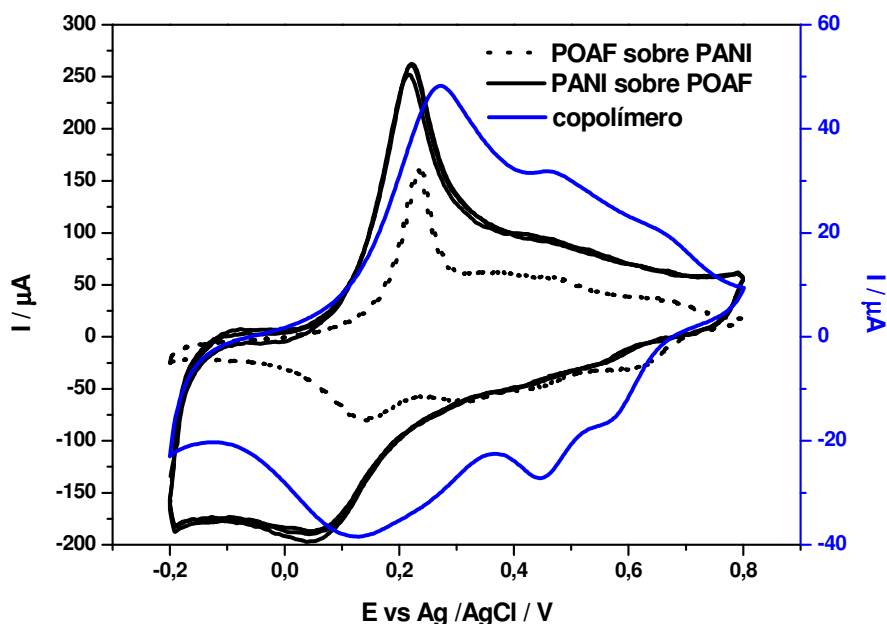


Figura 31. Respostas voltamétricas do copolímero em HCl/NaCl nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s , da bicamada POAF sobre PANI em HCl/NaCl nas concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ a 5 mV/s e da bicamada PANI sobre POAF em HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 100 mV/s .

4. Síntese galvanostática e caracterização dos filmes de POAF, PANI e copolímero

A síntese eletroquímica de um polímero pode ser feita por diferentes técnicas como voltametria cíclica, potenciostática ou ainda galvanostática. No caso da formação de POAF foi observado que a polimerização é lenta quando feita por voltametria cíclica. Deste modo optou-se por também estudar a formação de filmes de POAF e copolímeros PANI-POAF utilizando a técnica galvanostática e observou-se que filmes mais espessos poderiam ser obtidos em um tempo menor. Na figura 32 apresentam-se os cronopotenciogramas para a formação de filmes de

copolímero PANI-POAF, PANI e POAF em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ em meio de solução de OAF $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / ANI $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de ANI $0,1 \text{ molL}^{-1}$ / HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e de OAF $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ respectivamente. Nessa figura pode-se observar que nos instantes iniciais há um pequeno salto de potencial para valores mais positivos seguido de um decaimento a um valor mínimo, o qual poderia ser associado ao processo de carregamento da dupla camada ou de nucleação do filme. Em seguida, para a formação da PANI o potencial diminui até $0,8 \text{ V}$ o que está de acordo com o comportamento voltamétrico de polimerização da ANI, onde se tem um potencial inicial mais positivo para iniciar o processo de oxidação e em seguida o potencial é diminuído a $0,8 \text{ V}$ para o filme crescer. Nesta síntese galvanostática da PANI foi necessário menos de 10 minutos para formação da PANI, pois esta se forma em grande quantidade neste método, diferente do que ocorre com o POAF, por ser mais isolante. No processo de formação do copolímero e do POAF após o carregamento da dupla camada ou nucleação o potencial aumenta para valores mais positivos relativos ao crescimento, a partir daí o potencial fica praticamente constante enquanto o filme está crescendo. O potencial de formação do copolímero ($2,1 \text{ V}$) é mais baixo do que do POAF ($2,3 \text{ V}$), indicando que a deposição do copolímero é facilitada ou que o filme de POAF é muito menos condutor do que o de PANI-POAF. Estes valores de potenciais são muito maiores do que os esperados para o crescimento destes filmes, como observados nas voltametrias cíclicas, e a explicação poderia ser devido a baixa condutividade do filme de FTO que aumenta o potencial para polimerização e ainda à medida que o filme cresce aumenta a sua resistência, pois o filme de POAF é mais resistivo, e se tem uma queda ôhmica muito elevada necessitando-se de um potencial muito maior para manter o processo de crescimento. Este elevado potencial também pode ser devido à necessidade de formação do intermediário AFZ, inicialmente, para que ocorra a formação do POAF e, conseqüentemente, do copolímero.

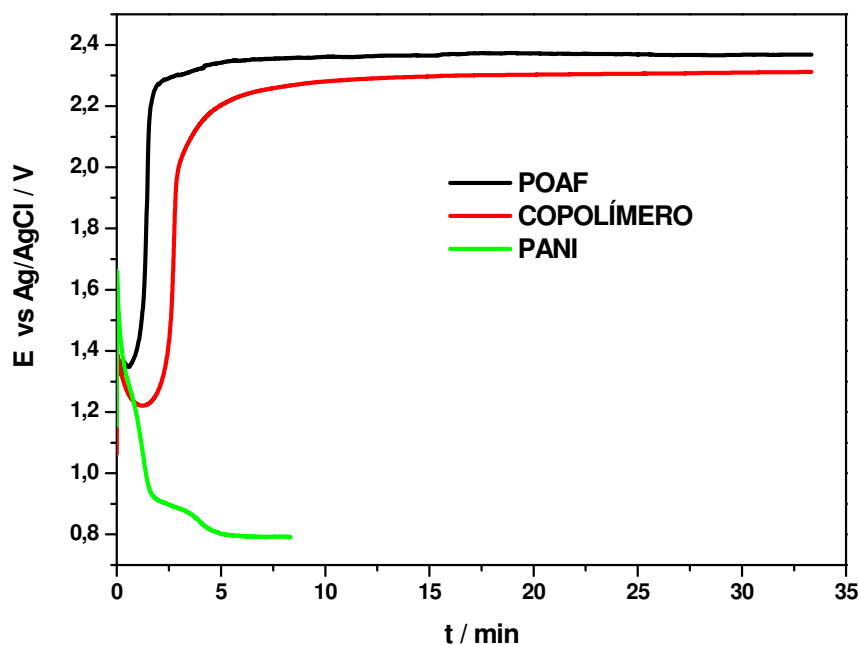


Figura 32. Cronopotenciogramas de formação do copolímero, da PANI e do POAF sobre FTO a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ em meio de OAF $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / ANI $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, ANI $0,1 \text{ molL}^{-1}$ / HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e OAF $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ respectivamente.

A influência de outros substratos na síntese galvanostática de POAF e PANI-POAF também foi avaliada e na figura 33 (a) tem-se a comparação dos cronopotenciogramas de formação do POAF, sobre diferentes substratos (Pt, TO, ITO e FTO). Na figura 33 (b) tem-se a comparação dos cronopotenciogramas de formação do copolímero, utilizando solução com quantidades iguais de anilina e *o*-aminofenol, sobre diferentes substratos (Pt, TO, ITO e FTO). Observa-se nos dois casos que a formação do POAF e do copolímero ocorrem mais facilmente no substrato mais condutor, Pt. Também se observa que no caso da Pt o potencial não aumenta diretamente para o potencial de crescimento como para TO, ITO e FTO, mas atinge-se um patamar de potencial intermediário, de $0,2 \text{ V}$, que tem um tempo maior para a POAF. Este patamar pode estar associado a um processo intermediário que é a formação de fenoxazina, a qual é rapidamente inibida quando

a ANI começa a polimerizar, o que explicaria o tempo menor neste patamar quando se forma o copolímero. Outra conclusão que se pode tirar a partir da figura 33 (b) é que entre os substratos transparentes é sobre o FTO que se tem um menor potencial para o crescimento do copolímero.

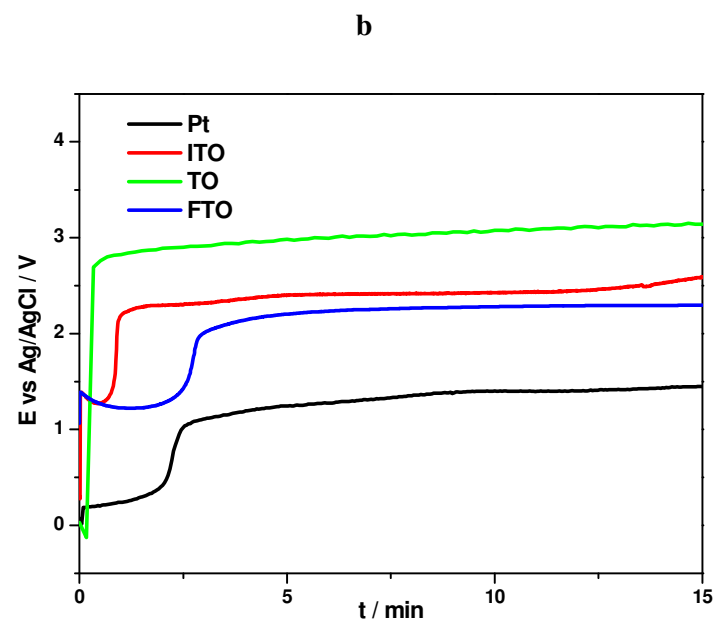
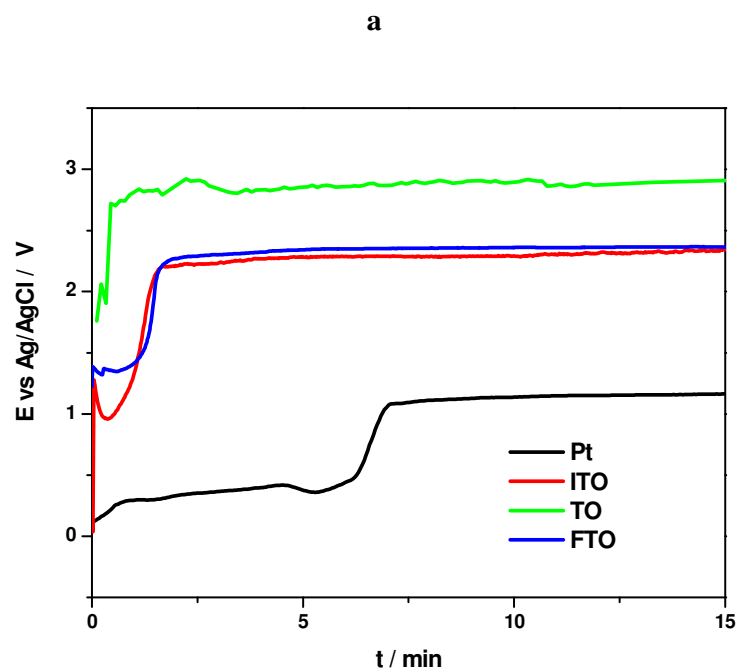


Figura 33. Cronopotenciograma de formação (a) do POAF, e (b) do copolímero PAN-POAF obtido na razão 1:1 ($0,01 \text{ molL}^{-1}$ de OAF e $0,01 \text{ molL}^{-1}$ de ANI) sobre Pt, TO, ITO e FTO a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Os filmes depositados a corrente constante sobre FTO, mostrado na figura 32, foram caracterizados eletroquimicamente em meio ácido por voltametria cíclica. Na figura 34 são apresentadas as respostas voltamétricas dos filmes de PANI, POAF e copolímero, formados galvanostaticamente, sobre FTO. Nota-se que o perfil voltamétrico da PANI é o esperado. As respostas voltamétricas do POAF e do copolímero são muito similares entre si e aproximam-se da resposta voltamétrica do filme de POAF formado voltametricamente, indicando que o copolímero formado galvanostaticamente a partir de uma solução com razão 1:1 de ANI e OAF se constitui basicamente de POAF. Além disso, a coloração do filme é marrom avermelhada como do POAF, deduzindo-se que nesta concentração o monômero OAF inibe a formação da PANI.

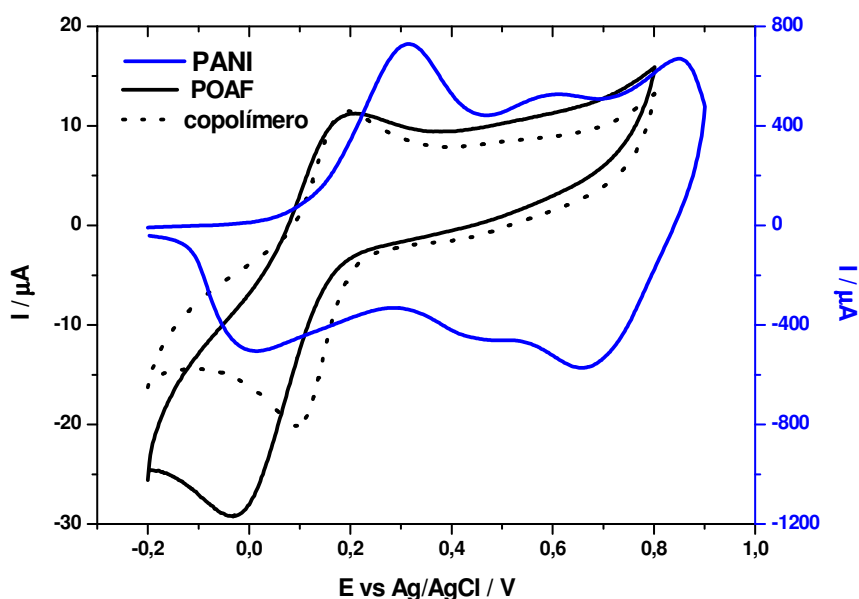


Figura 34. Respostas voltamétricas do copolímero em meio de HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, da PANI em meio de HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e do POAF em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ todos a 50 mV/s sobre FTO.

Na figura 35 apresentam-se os espectros de U.V. -visível dos filmes de POAF, da PANI e de seu copolímero formados galvanostaticamente sobre ITO. No espectro da PANI observa-se três picos de absorbância em 300 nm , correspondente a transição $\pi-\pi^*$ da estrutura benzênica, em 430 nm a transição do pólaron e em 700 nm a presença do estado de oxidação da esmeraldina. Os espectros foram

feitos dos filmes recém-preparados e não sofreram processo de desdopagem. Nos espectros do POAF e do copolímero observam-se duas bandas em aproximadamente 300 e 460 nm, as quais correspondem às transições $\pi-\pi^*$ da estrutura benzênica e da forma oxidada da OAF. A banda a 460 nm pode ser também atribuída à estrutura da fenoxazina do polímero³². O espectro UV-Visível do copolímero apresenta similaridades com os espectros do filme de POAF e de PANI indicando que o copolímero ocorre nas mesmas transições que observado nos homopolímeros. O espectro do copolímero é de uma certa forma mais semelhante ao espectro do POAF, isto pode ser observado visualmente, uma vez que a coloração do copolímero é marrom como a do POAF e não verde como a da PANI.

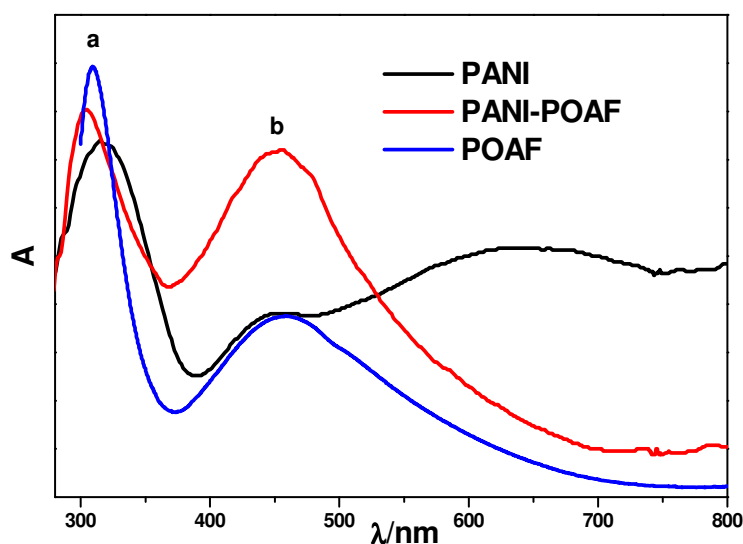


Figura 35. Espectros de U.V. - visível do POAF, da PANI e do copolímero PANI – POAF formado galvanostaticamente sobre ITO.

Para verificar o meio eletrolítico e o substrato mais adequado para a realização de medidas elétricas, filmes de POAF foram formados pela síntese galvanostática, alterando-se o meio eletrolítico e o substrato.

Os filmes crescidos galvanostaticamente serão utilizados posteriormente nas medidas elétricas e uma avaliação da eletropolimerização em meio não aquoso

em 2 substratos diferentes também foi realizada. A síntese dos filmes de POAF (galvanostático) sobre os substratos FTO e TO (FLEXITEC) foi realizada a partir da solução contendo $0,01 \text{ molL}^{-1}$ de OAF, $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de LiClO_4 em meio de acetonitrila. Pela figura 36, nota-se o mesmo efeito do substrato, quanto à necessidade de um maior potencial para o depósito de POAF sobre TO. Contudo o aspecto da curva galvanostática, para a síntese do polímero, difere de todas as outras já relatadas nesta seção. Quando a reação se inicia, há um aumento de potencial para valores bem próximos a 1 V e depois cresce de forma exponencial até 2,0 V e 2,5 V, respectivamente sobre FTO e TO. Notou-se experimentalmente que os filmes obtidos neste meio eletrolítico com densidade de carga maiores que 2000 mCcm^{-2} são mais espessos que em meio aquoso com mesmas densidade de carga. Entretanto filmes de POAF formados voltametricamente em solução de acetonitrila sobre eletrodo de platina não foram aderentes, contudo através da voltametria cíclica de síntese puderam-se visualizar os processos redox existentes e determinou-se o potencial adequado (-0,6 V) para aplicação potencioestática nos filmes para garantir a desdopagem necessária para as medidas elétricas realizadas (seção 12.1).

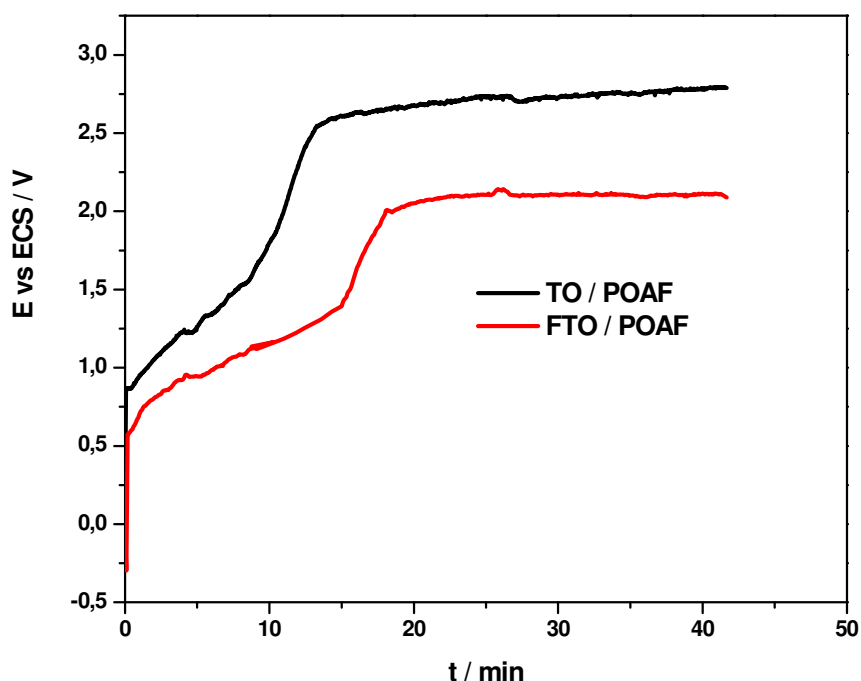


Figura 36. Cronopotenciogramas ($j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$) de formação do POAF de 1250 mC/cm^2 de densidade de carga, sobre diferentes substratos: TO e FTO em meio não aquoso ($\text{LiClO}_4/\text{acetonitrila}$).

5. Formação de copolímeros com diferentes concentrações de OAF e seus espectros de UV-visível

Para se obter mais informações sobre a formação do copolímero é necessário realizar a copolimerização mantendo-se a concentração de um dos monômeros constante e modificar a do outro. Assim, pode-se verificar através de determinadas medidas, como por exemplo, espectros de U.V. - visível, se alguma propriedade, como a condutividade⁷⁷ é mantida ou modificada gradativamente com a mudança de composição da solução de síntese. Pode haver também uma forte dependência da velocidade de crescimento do copolímero, mediante a razão monomérica utilizada⁷⁷. Se as propriedades mudam gradualmente é evidente que há a formação de um novo material e não a mistura de seus homopolímeros⁴². Nestes estudos os filmes foram formados pelo método potenciodinâmico e galvanostático com as seguintes composições: $0,05 \text{ molL}^{-1}$, $0,03 \text{ molL}^{-1}$, $0,01 \text{ molL}^{-1}$

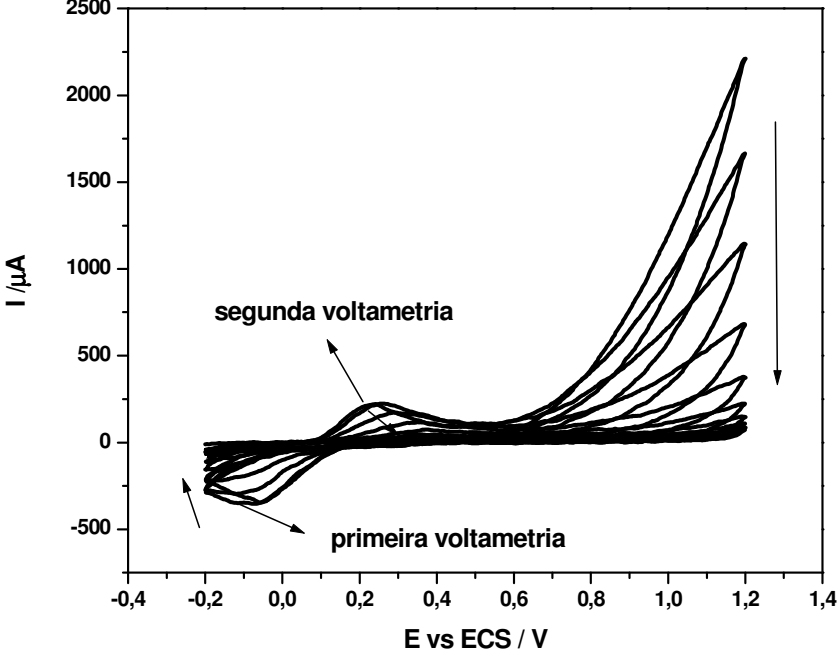
e $0,005 \text{ molL}^{-1}$ de OAF / $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de ANI, respectivamente e os espectros de U.V. - visível foram realizados dopando-os e desdopando-os antes de cada espectro.

Os copolímeros foram formados potenciodinamicamente com 150 ciclos, com exceção do copolímero formado com maior concentração de OAF ($0,05 \text{ molL}^{-1}$), em que foram necessários apenas 90 ciclos, pois em medidas anteriores percebeu-se que para essa concentração de OAF o filme formado sobre o ITO, com mais ciclos, não apresentava uma coloração marrom transparente sobre o substrato, sendo um filme menos homogêneo que os demais.

As voltametrias cíclicas iniciais de formação dos copolímeros indicam que quanto menor a concentração de OAF para a copolimerização ($0,005 \text{ molL}^{-1}$), o processo inicial de formação do copolímero se assemelha ao da formação do POAF, enquanto que quando se aumenta a concentração de OAF, as primeiras voltametrias se assemelham as da formação de PANI. Uma explicação para esse fato seria que quando o copolímero é formado com maior concentração de OAF, há a formação de uma primeira camada mais isolante sobre o substrato, assim, a formação da próxima camada é dificultada. Esta explicação fica mais evidente observando a micrografia de um filme de POAF formado potenciodinamicamente, figura 44, que mostra micrografia de um filme POAF formado voltametricamente, onde se nota que a sua formação ocorre camada por camada.

Nas figuras 37 e 38 têm-se as 10 voltametrias cíclicas iniciais de formação dos copolímeros nas concentrações de $0,005 \text{ molL}^{-1}$ e de $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de OAF, respectivamente. Notou-se numa comparação gradativa que há modificações bem visíveis conforme o aumento da concentração de OAF. Todas as voltametrias cíclicas foram feitas a uma velocidade de 50 mV/s e entre os potenciais de $-0,2 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$.

Notou-se que as voltametrias mostradas na figura 37 possuem um processo redox entre os potenciais $-0,1$ e $0,2 \text{ V}$, semelhante ao processo redox na formação de POAF, que é deslocado para potenciais mais negativos quando se aumenta o tempo de polimerização, sendo que a primeira voltametria apenas possui o processo de redução e este diminui, enquanto a partir da segunda voltametria ocorre o processo de oxidação que cresce um pouco. Depois da terceira voltametria também decresce e



Com o aumento da concentração de OAE quase não se percebe o

Apesar dessas observações, sabe-se que na formação do POAF também têm-se inicialmente um processo de oxidação irreversível que decresce em intensidade de corrente com o tempo.

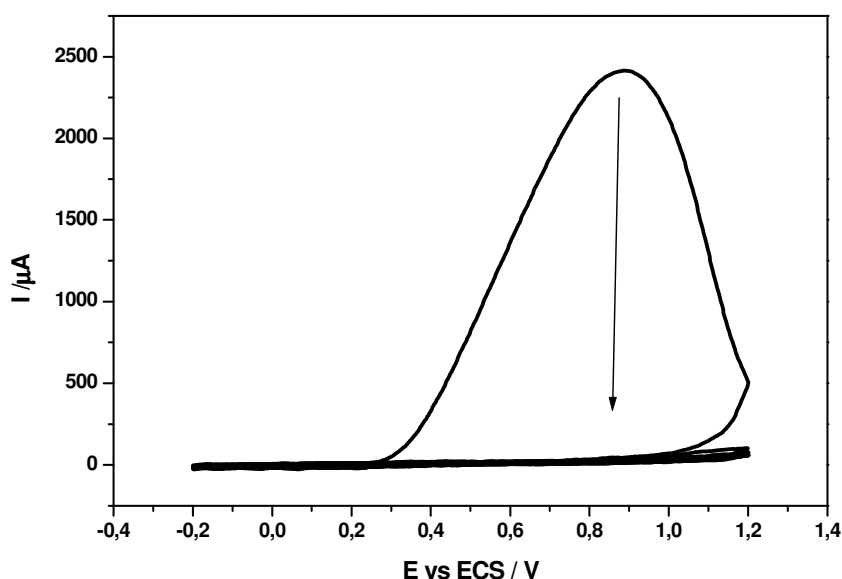


Figura 38. Voltametrias cíclicas iniciais (10 ciclos) de formação do copolímero PANI-POAF sobre ITO na concentração de OAF de $0,05 \text{ molL}^{-1}$, de ANI $0,1 \text{ molL}^{-1}$, de NaCl $0,4 \text{ molL}^{-1}$ e de HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Comparando-se a formação desses copolímeros com os estudos iniciais do POAF, observa-se que quanto menor a concentração de OAF nesta proporção para copolimerizar ($0,005 \text{ molL}^{-1}$), o processo inicial de formação do copolímero se assemelha ao da formação de POAF, enquanto que quando se aumenta a concentração de OAF, as primeiras voltametrias se assemelham a formação de PANI.

Na figura 39 têm-se as voltametrias de formação do copolímero, na solução com menor concentração $0,005 \text{ molL}^{-1}$ de OAF. Há uma certa semelhança entre as voltametrias de formação com diferentes concentrações de OAF, com o aumento da concentração de OAF, as voltametrias de formação são características de filmes resistivos e há pouco crescimento dos filmes, visto que o valor de corrente diminuiu em comparação aos valores de corrente das voltametrias iniciais. Pela figura, observam-se dois picos irreversíveis de oxidação como existente na polimerização

de OAF. De maneira geral notou-se que o formato das voltametrias de copolimerização depende da concentração dos monômeros na solução eletrolítica e, pode-se concluir que uma condição propícia para se ter uma copolimerização adequada seria uma concentração mais elevada de ANI e uma concentração milimolar de OAF.

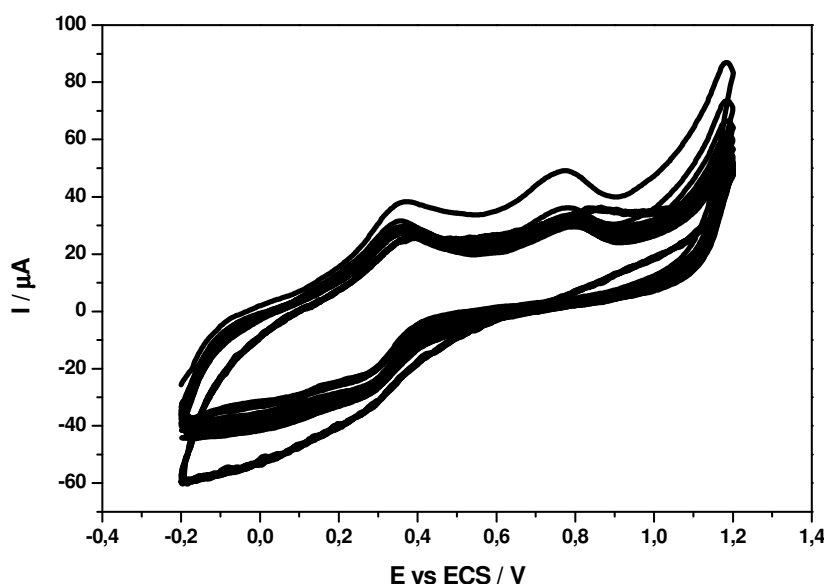


Figura 39. Voltamogramas de formação do copolímero PANI-POAF sobre ITO na concentração de OAF de $0.005 \text{ M molL}^{-1}$ a 50 mV/s . Correspondentes ao ciclos de número 10 ao 150.

Na figura 40 tem-se a comparação da resposta eletroquímica da PANI com a dos copolímeros com concentrações de OAF $0,03 \text{ M}$. Observa-se que ocorrem processos redox entre os potenciais $0,2$ e $0,4 \text{ V}$ que não ocorrem na voltametria da PANI. Os processos redox do copolímero, referentes aos processos redox da PANI, estão um pouco deslocados. O primeiro processo redox referente à formação de pólaron na forma de semiquinona está um pouco deslocado a potenciais menos positivos, indicando que na copolimerização este processo é favorecido nestas condições, necessitando menos energia para esta formação, talvez devido à presença de mais sítios ativos. O segundo processo redox também é favorecido, esse favorecimento deve-se talvez a efeitos eletrônicos que ocorrem na formação do

copolímero pela presença dos grupos hidroxilas existentes no OAF.

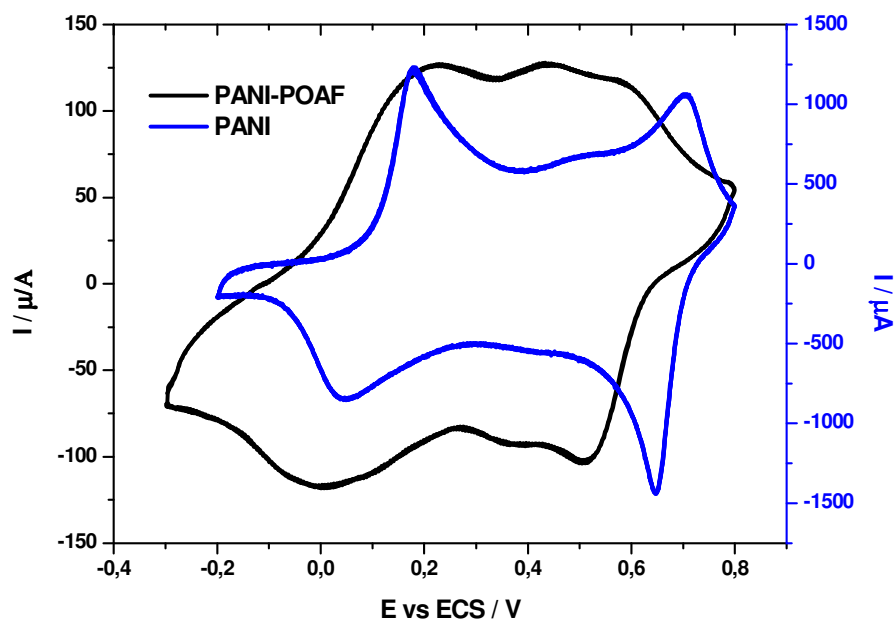


Figura 40. Comparação da voltametria de resposta eletroquímica do copolímero PANI-POAF em meio de HCl/NaCl sobre ITO a 50mV/s com a voltametria de resposta eletroquímica da PANI em meio ácido. Eletrólito de síntese do copolímero ANI 0,1 molL⁻¹/OAF 0,03 molL⁻¹/ NaCl 0,4 molL⁻¹/HCl 0,1 molL⁻¹.

Na figura 41 tem-se a formação galvanostática dos copolímeros sobre FTO nas mesmas condições especificadas acima. Nota-se que nas concentrações menores de OAF o potencial evoluiu mais rapidamente para o potencial de crescimento do filme. Nas três primeiras concentrações o perfil da cronopotenciometria é semelhante e o potencial de formação é de aproximadamente 2,4 V. Para a concentração de OAF 0,05 molL⁻¹ o potencial não é estável e depois de certo tempo há um decaimento na curva como se o copolímero não fosse devidamente formado e, visualmente notou-se que o filme de copolímero formado nesta concentração não é homogêneo e aderente como anteriormente verificado para o filme de copolímero formado na mesma concentração de OAF pelo método potenciodinâmico.

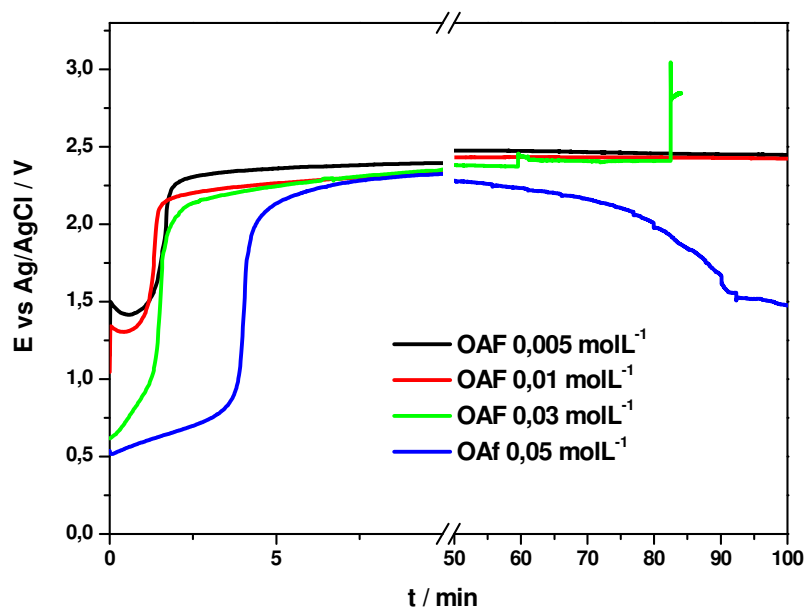


Figura 41. Cronopotenciogramas ($j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$) de formação do copolímero PANI-POAF (3000 mC/cm^2) sobre FTO em diferentes concentrações de OAF em meio de HCl/NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,4 \text{ molL}^{-1}$ respectivamente.

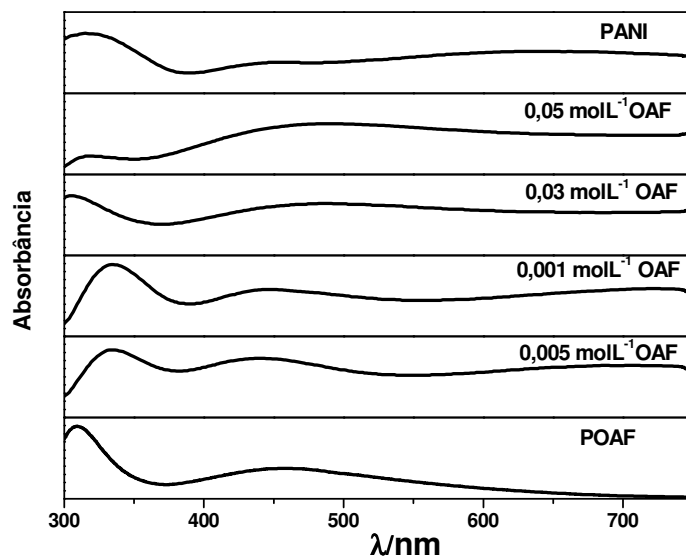
Conclui-se que a concentração de OAF na copolimerização afeta a homogeneidade dos filmes formados tanto potenciodinamicamente como galvanostaticamente. Em ambas as sínteses, os filmes mais homogêneos e aderentes são formados com concentrações menores de OAF e maiores de ANI.

Também, notou-se visualmente que os filmes de copolímeros formados através da voltametria cíclica são mais homogêneos que os formados galvanostaticamente, pois os potenciais para a formação dos filmes pelo primeiro método são menores e durante a voltametria cíclica, a polimerização ocorre gradativamente, deixando ocorrer os processos redox por mais tempo facilitando a agregação dos monômeros levando a um filme mais homogêneo. De qualquer forma independente do método, a menor concentração de OAF na solução eletrolítica de formação dos copolímeros mostrou ser a mais adequada para a formação de filmes mais homogêneos.

A figura 42 apresenta os espectros de U.V.-visível dos copolímeros formados com diferentes concentrações de OAF nos estados dopados (figura 42 a) e desdopado (figura 42 b) comparados aos espectros da PANI e do POAF todos depositados galvanostaticamente sobre eletrodos de ITO. Vale salientar que neste último gráfico (figura 42 b), os espectros de absorção dos filmes com menores concentrações de OAF $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e $0,005 \text{ molL}^{-1}$ se sobrepõem, pois possuem mesmas absorbâncias.

Em todos os casos, os espectros de U.V. - visível dos copolímeros possuem duas bandas entre os comprimentos de onda 300 nm e 460 nm. Na figura 42 (a), os espectros dos copolímeros dopados formados com menores concentrações de OAF (0,005 e 0,01 M) apresentam um pequeno ombro na região acima de 700 nm. Considerando este como uma banda, no copolímero dopado, deve ocorrer uma transição da banda excitônica (460nm) para banda bipolarônica (722 nm), com menor energia na região do espectro e isto pode caracterizar um crescimento na mobilidade eletrônica⁷⁷, em copolímeros formados com menor concentração de OAF. A presença desta banda em maiores comprimentos de onda no copolímero dopado em comparação com o desdopado pode acontecer em alguns copolímeros com anilina como monômero, devido às características do filme, que são dependentes das condições de síntese⁷⁷. Também, pela figura 43 (a), nota-se que os espectros mais semelhantes ao do espectro do POAF são os do copolímero que têm $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e $0,005 \text{ molL}^{-1}$ de OAF em sua composição, apesar de os comprimentos de onda estarem mais deslocados no sentido do visível. Assim, pelo perfil dos espectros de absorção dos filmes de copolímeros, os mais condutores e de melhor aspecto, inclusive visualmente, são aqueles formados com menor concentração de OAF ($0,005 \text{ molL}^{-1}$ e $0,01 \text{ molL}^{-1}$). O copolímero com maior concentração de OAF (0,05 M) não é um filme de bom aspecto visual, como pode ser observado pelo espectro, que difere dos demais.

a



b

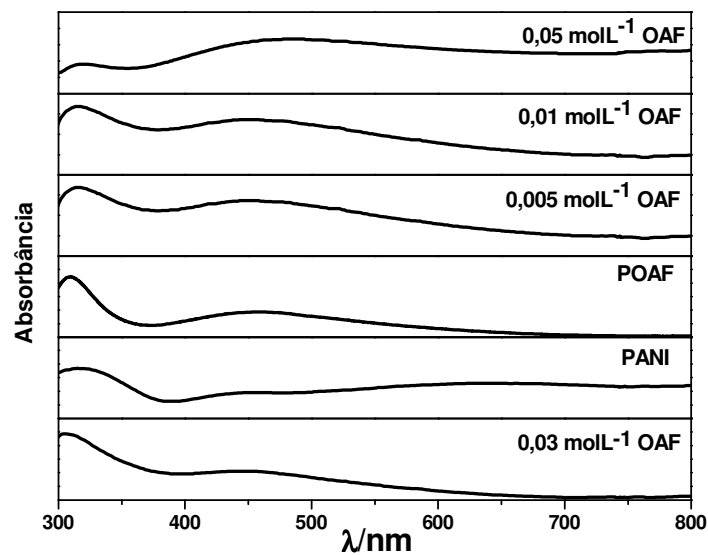


Figura 42. Espectros de U.V.-visível dos copolímeros com diferentes concentrações de OAF (a) dopados (b) desdopados comparadas aos espectros da PANI e POAF todos depositados galvanostaticamente sobre ITO.

Os espectros de U.V. - visível dos filmes de copolímeros formados potenciodinamicamente dopados e desdopados não são apresentados, pois não se observou diferença entre os mesmos, como ocorreu nos espectros dos copolímeros formados galvanostaticamente, figura 42. A explicação está no fato que quando se faz à formação dos filmes por voltametria cíclica estes são retirados da solução eletrolítica no potencial inicial da varredura, já estando na forma desdopada e quando se faz por síntese galvanostática os filmes se encontram na forma dopada e quando desdopados os espectros denotam este estado no perfil do espectro.

6.Caracterização dos filmes por MEV

Para caracterizar a morfologia dos filmes poliméricos de POAF, PANI e copolímero sobre eletrodos de platina e ITO foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

A figura 43 apresenta as micrografias de filmes de POAF feito por síntese galvanostática (a) e PANI feito por voltametria cíclica (b). Comparando-se os filmes de POAF e de PANI, nota-se que os filmes de POAF possuem estrutura compacta enquanto o filme de PANI possui um depósito fibroso não totalmente uniforme sobre o eletrodo, indicando que as fibras são sítios preferenciais para o crescimento do polímero e que o filme de POAF feito por síntese galvanostática é espesso e tem um aspecto mais homogêneo.

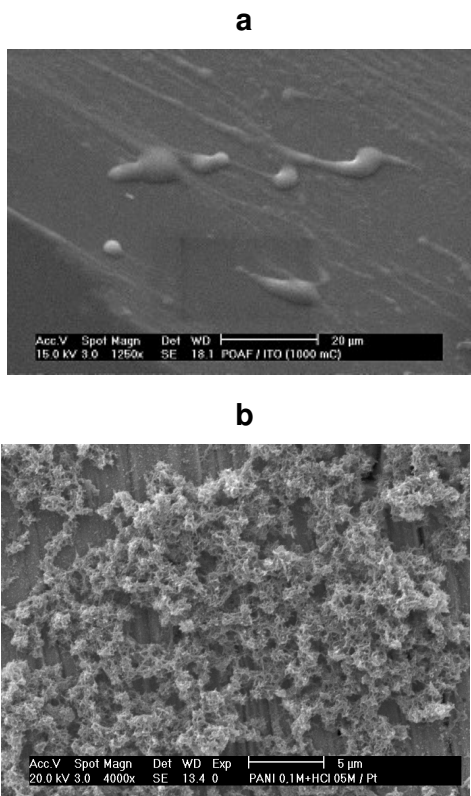


Figura 43. Micrografias dos filmes de (a) POAF formados galvanostaticamente com densidade de carga de 1000mC/cm^2 com solução de *o*-aminofenol / H_2SO_4 sobre ITO e de (b) PANI sobre Pt com solução de anilina / HCl.

Na figura 44 observa-se uma micrografia do filme de POAF eletropolimerizado por voltametria cíclica, com 330 ciclos. Este pedaço do filme se descolou do ITO após 150 a 175 ciclos, quando houve um drástico decréscimo na corrente de pico, durante a voltametria cíclica. Percebe-se pela micrografia que o POAF se deposita em lamelas (placas) sobre o eletrodo de trabalho, isto é, camada por camada, não de forma enovelada como a PANI.

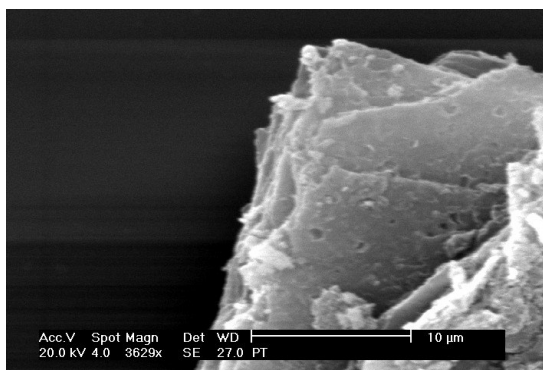


Figura 44. Micrografia do filme de POAF despregado do ITO formado com solução de o-aminofenol/ H_2SO_4 , por voltametria cíclica, 330 ciclos.

A seguir foram observadas as morfologias dos copolímeros formados com diferentes espessuras. A figura 45 corresponde ao filme de copolímero feito por voltametria cíclica, entre $-0,2$ e $+1,2$ V, durante 6 horas (aproximadamente 40 ciclos) com uma velocidade varredura de 5 mV/s , em solução eletrolítica ANI/OAF/HCl nas concentrações de $0,0 \text{ molL}^{-1}$ / $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / $0,1 \text{ molL}^{-1}$ respectivamente, sobre eletrodo de platina e a figura 46 corresponde ao filme feito durante 4 dias, o equivalente a 500 ciclos, nas mesmas condições experimentais sobre ITO. Os filmes apresentam coloração escura (marrom) e o filme obtido pela ciclagem durante vários dias é visivelmente mais espesso. Observa-se nas micrografias que para o filme mais fino há uma estrutura ramificada indicando que os monômeros devem se ligar através de ramificações para depois se fecharem como uma cadeia polimérica e, quando o filme é mais espesso, a estrutura do polímero tem uma morfologia mais fechada.

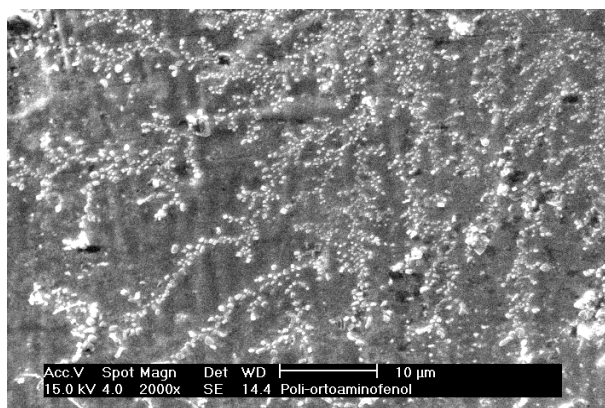


Figura. 45 Micrografia do filme (fino) de copolímero 1/1 polimerizado eletroquimicamente sobre platina.

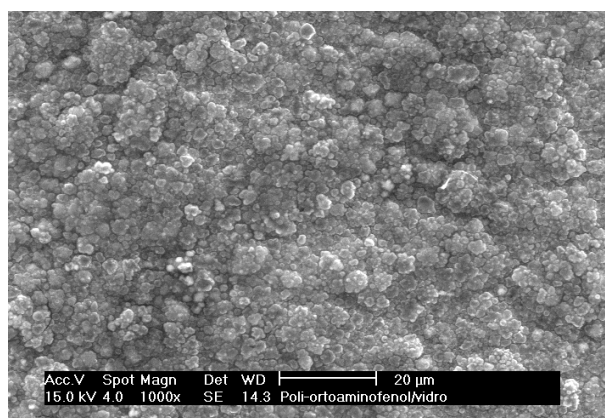


Figura 46. Micrografia do filme (mais espesso) de copolímero 1/1 polimerizado eletroquimicamente sobre ITO.

Na figura 47 é mostrada uma imagem feita do copolímero formado sobre Pt com uma concentração 100 vezes maior de ANI em relação ao OAF em HCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$. A coloração do filme formado é um verde escuro diferente do verde da PANI e o filme se forma em grande quantidade. A morfologia é bem diferente do que fora obtido antes com proporções iguais de ANI e OAF, esta não é nem escamosa como do POAF e nem globular como da PANI, mostra também uma estrutura fechada e fibrosa como da PANI, porém o relevo indica uma sobreposição de camadas como ocorre com o POAF (figura 44).

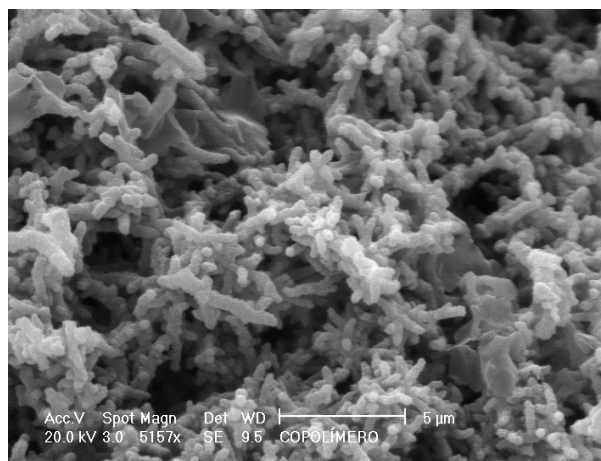


Figura 47. Micrografia do filme de copolímero obtido por voltametria cíclica, a partir da solução de ANI/OAF/ HCl nas concentrações 0,1 molL⁻¹/1mmolL⁻¹/0,5 molL⁻¹ sobre Pt.

7. Caracterização dos filmes por AFM

Os filmes de POAF sintetizados galvanostaticamente, sobre ITO, foram caracterizados por AFM (Microscopia de Força Atômica) pelo método de contato, para a análise da morfologia e rugosidade dos filmes.

Na figura 48 a micrografia mostra grânulos com tamanhos variáveis entre 300 e 400 nm e linhas no filme. O polímero apresentou alta rugosidade ($R_{ms}=41,368$ nm) e este é um fator favorável, pois como a intenção futura é de obter um dispositivo eletrônico, com a sobreposição de um outro polímero sobre o POAF, este tendo uma alta rugosidade terá uma excelente aderência entre os polímeros, isto é, uma interpenetração das camadas poliméricas, devido a maior área superficial do POAF. Comparando estas imagens do POAF com imagens de AFM da PANI, encontradas em trabalhos da literatura^{78,79} percebe-se que são muito semelhantes em seus aspectos e também possuem alta rugosidade (variação de 30 a 60 nm já são considerados altamente rugosos). As espessuras dos filmes de POAF foram obtidas com um perfilômetro e variam de 670 a 1000 Å, sendo que Bonfranceschi e colaboradores³⁵ apenas conseguiram filmes de POAF na ordem de 130 a 690 Å.

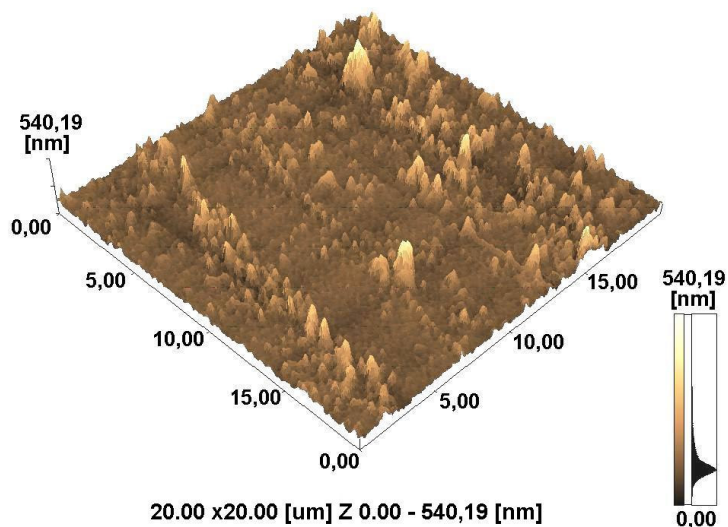


Figura 48. Micrografia de força atômica para o filme de POAF, preparado com densidade de carga de 790 mC cm^{-2} .

Na figura 49 tem-se a micrografia de força atômica do copolímero PANI-POAF feito através de voltametria cíclica sobre ITO. Percebe-se que a estrutura é mais compacta em relação ao filme de POAF da figura 48 e que os grânulos são mais largos e maiores, talvez pela presença da PANI, além disso, possui uma rugosidade muito maior do que do POAF ($R_{\text{ms}} = 121,578 \text{ nm}$). Como na micrografia de microscopia eletrônica de varredura a morfologia do copolímero sobre ITO é fechada e globular (figura 47). A espessura para este filme é de 6300 \AA .

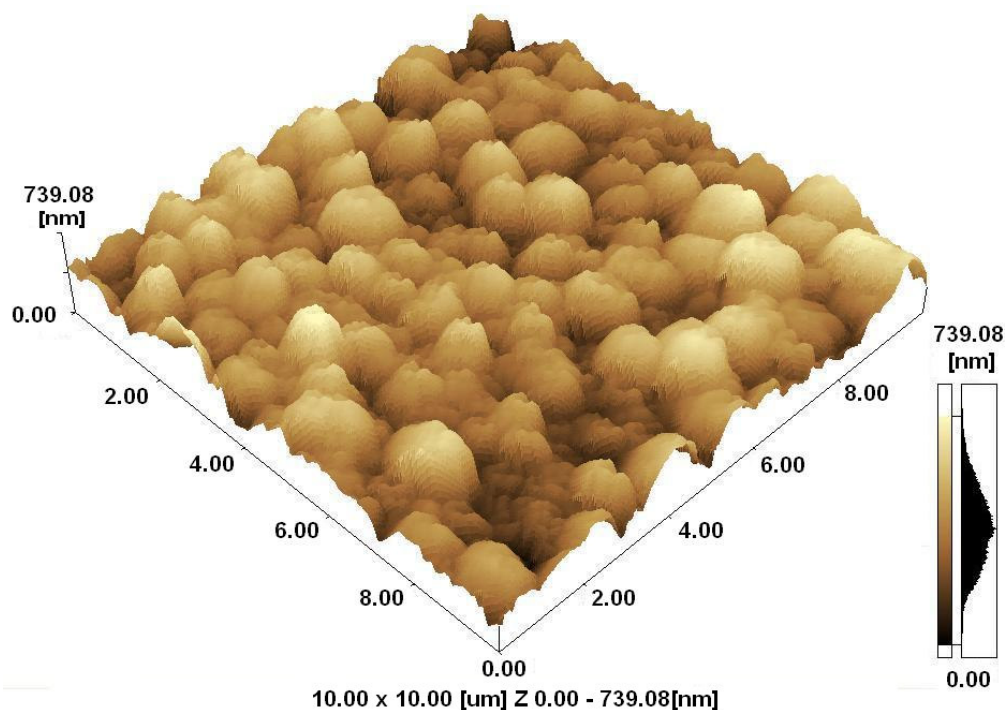


Figura 49. Micrografia de força atômica para o filme de copolímero, preparado por voltametria cíclica.

Na figura 50 tem-se a medida de contraste de fase realizada no próprio Microscópio de Força Atômica para que a visualização da existência de agregação ou não de fase fosse um indicativo da formação de copolímero e não de homopolímeros misturados.

Nesta figura visualiza-se uma massa compacta e não em relevos que justifica e comprova que o copolímero formado é mistura dos monômeros e não um compósito, onde o filme seria formado por partes de PANI e por partes de POAF. Para se ter uma idéia de como é a medida de AFM e, por conseguinte, a medida de fase é descrito a seguir como a sonda verifica essas mudanças. A sonda é aproximada da superfície da amostra até que a amplitude de oscilação seja metade do valor determinado na oscilação livre. Durante uma varredura, estas condições são mantidas constantes, usando-se a malha de realimentação⁸⁰. O sinal da sonda tende a se atrasar quando toca regiões mais macias, mais adesivas ou de topografia descendente (declives) da amostra, e tende a se adiantar em regiões mais duras, não adesivas ou de topografia ascendente (aclives)⁸⁰. Neste caso em toda superfície

do material copolimérico a sonda se manteve constante não se atrasou nem se adiantou, portanto, deduz-se que não houve mudança de fase.

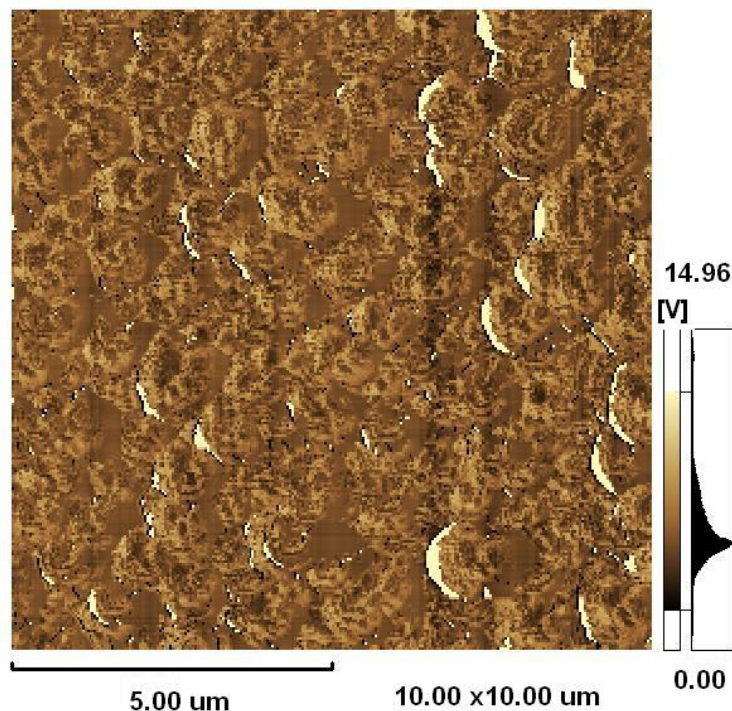


Figura 50. Contraste de fase para o filme de copolímero sobre ITO.

8. Caracterização dos filmes por RPE

Os espectros de RPE, figuras 51 a 58 mostram se há na molécula estudada algum radical livre. Os diferentes filmes poliméricos de POAF, PANI, copolímero e o intermediário AFZ obtido pela polimerização química, foram avaliados por medidas de RPE. Todas as amostras de filmes foram colocadas em tubos de quartzo de 10 mm e o pó de AFZ em um tubo de 4 mm. A avaliação foi mais qualitativa, apenas analisando o parâmetro quântico g , devido às características da análise e dos filmes.

Os filmes foram depositados sobre placas de platina, portanto, a amostra ficou depositada em uma grande área, e então não foi possível um estudo pontual da amostra para realizar um estudo quântico mais detalhado. Por exemplo, para calcular a concentração de portadores de carga pela medida da largura de pico a

pico, que neste caso é imprecisa (erro de 15 a 30%). Além disso, como os filmes de POAF e copolímero primeiramente formam a partir de um intermediário na solução, o AFZ, já explicado sua presença e função na polimerização eletroquímica do OAF na seção 1.3 e mais detalhadamente na seção 10 deste capítulo, fica difícil obter parâmetros de espessura e concentrações exatos dessas amostras.

A amostra de POAF foi feita com solução de OAF ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a amostra de copolímero foi feita com maior concentração de anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de OAF, todas com carga de 1000 mC/cm^2 . Ainda, formou-se PANI por voltametria cíclica, pois a PANI formada galvanostaticamente não produz um filme muito aderente e de boa aparência.

Os espectros de RPE desses filmes são apresentados na figura 58. Observa-se nesta figura que o sinal radicalar nos três polímeros é praticamente o mesmo e os valores de g foram calculados pelo programa *WinEPR*.

O parâmetro g é calculado para cada espectro e este parâmetro g pode mostrar a interação do elétron livre de uma molécula orgânica com algum outro átomo do polímero ou do meio de polimerização. Para um radical livre padrão, g é igual a 2,0024, esta diferença entre o g padrão e o g calculado significa que apesar do radical livre não estar interagindo com o nitrogênio ele está interagindo com outro átomo. O aumento de g do radical livre para moléculas orgânicas significa que o radical livre está mais próximo de átomos de N e O e a diminuição de g do radical livre para moléculas orgânicas significa que o radical livre está mais próximo de átomos de carbono. Nos polímeros, considera-se que o radical está mais próximo a um determinado átomo, mas não localizado e estático, mas sim em ressonância ou deslocalizado.

Pela figura 51, observou-se que o copolímero e a PANI possuem praticamente o mesmo valor de g , o que indica que este copolímero recebeu em sua estrutura uma forte presença de PANI, assim o g para a PANI e para o copolímero com uma maior concentração de anilina são próximos a 2,0050.

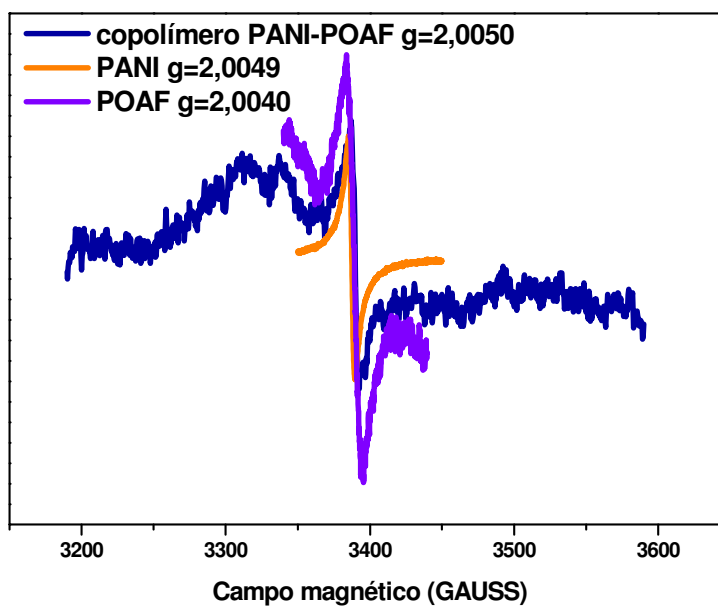


Figura 51. Espectros de RPE do POAF, da PANI e do copolímero PANI – POAF todos depositados em placas de platina e introduzidos em um tubo de quartzo de 10 mm

Na figura 52 tem-se a comparação dos espectros de filmes de POAF feitos nas mesmas condições, somente para verificar a reprodutibilidade. Observou-se um sinal radicalar reprodutível, que indica que este polímero apresenta sinais polarônicos (os valores de g foram próximos a 2,0040) e que o radical está mais próximo a átomos de carbono.

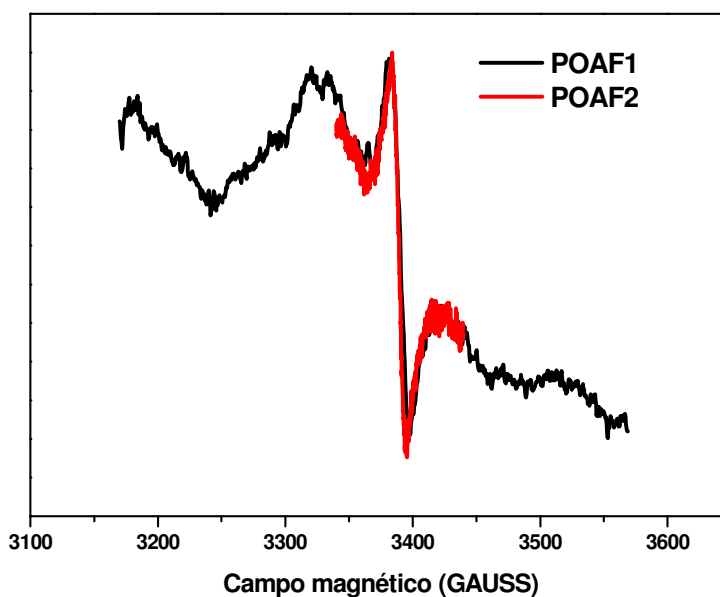


Figura 52. Comparação dos espectros de RPE de filmes de POAF depositados sobre placas de platina com densidade de carga de 4000 mc/cm².

A próxima etapa foi a obtenção dos copolímeros utilizando-se os monômeros OAF e ANI nas concentrações de 0,01molL⁻¹ / 0,01 molL⁻¹ (cop 1:1) e 0,1 molL⁻¹ / 0,01 molL⁻¹ (cop10:1) com densidade de carga maior, 4000 mC/cm², pois as medidas feitas anteriormente com estes copolímeros com menor densidade de carga (1000 mC/cm²) não apresentaram sinal radicalar, provavelmente, por possuírem pouca espessura. Nas figuras 53 e 54 são comparados os espectros de RPE destes copolímeros com o copolímero de razão 1:10 e densidade de carga 1000 mC/cm² e com a PANI e POAF e, neste caso, pode-se visualizar o sinal radicalar dos copolímeros.

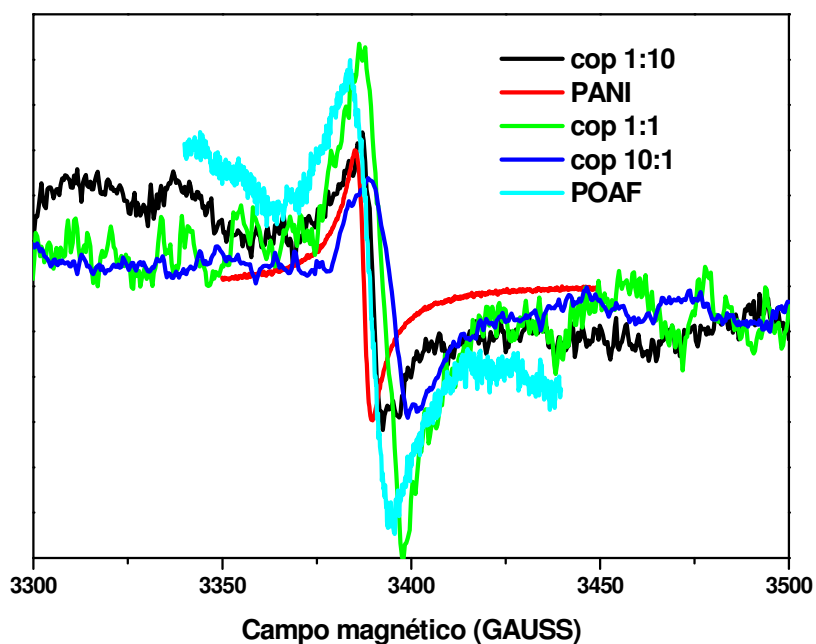


Figura 53. Espectros de RPE do POAF, da PANI e do copolímero PANI - POAF em diferentes proporções de ANI e OAF todos depositados sobre placas de platina.

Na figura 54 observa-se melhor a comparação do sinal radicalar, pois foi feita uma amplificação da área de interesse. O sinal da PANI é bem definido e próximo ao do copolímero feito com os monômeros OAF/ANI (1:10), inclusive com g próximo a 2,0050, enquanto o sinal dos outros copolímeros são mais parecidos com o sinal do POAF com g igual a 2,0040 .

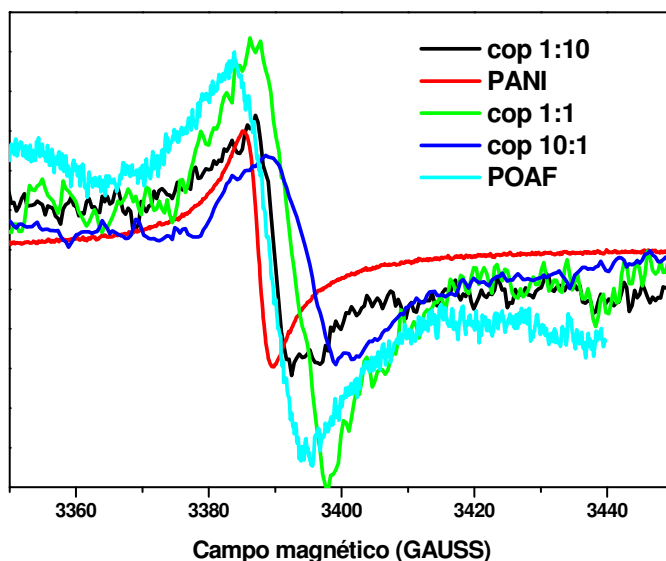


Figura 54. Sinal amplificado do radical livre de RPE do POAF, da PANI e do copolímero PANI - POAF em diferentes proporções de ANI e OAF todos depositados sobre placas de platina.

Segundo a analogia da diminuição ou aumento do g , quando comparado ao valor do radical livre, o copolímero feito com maior concentração de OAF e com concentrações iguais de ANI e OAF possuem g menores que o g da PANI (2,0055), então o radical livre está mais próximo a carbonos que são átomos mais leves. Entretanto o copolímero com maior concentração de ANI possui g mais próximo do da PANI, significando que o radical está mais sobre átomos de N e O que são mais pesados. Na molécula de POAF o sinal do espectro tem g de 2,00443, então o radical livre está mais próximo de átomos de C.

Nas figuras 55, 56 e 57 mostra-se que há uma significativa semelhança nos espectros de EPR de amostras de copolímeros feitos com soluções de ANI /OAF com concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ / $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e $0,01 \text{ molL}^{-1}$ / $0,01 \text{ molL}^{-1}$ feitas galvanostaticamente com densidade de carga de 1000 mC/cm^2 e 4000 mC/cm^2 . Além disso, o g encontrado foi o mesmo que os anteriores para os mesmos copolímeros, o que indica uma reprodutibilidade nas amostras.

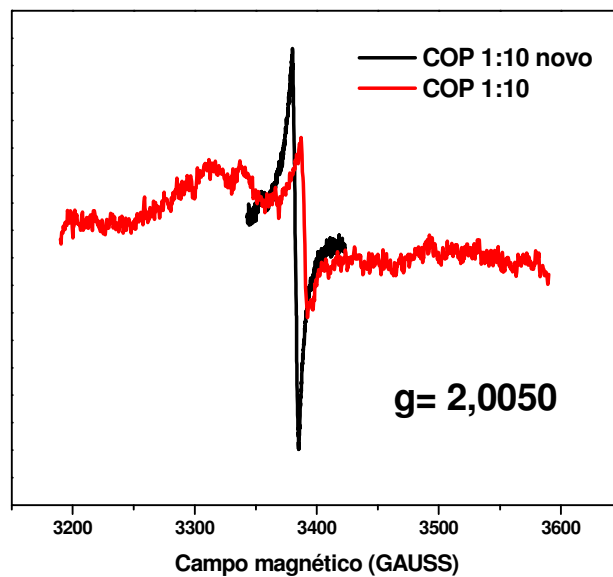


Figura 55. Sinal do radical livre de EPR do copolímero PANI - POAF com maior concentração de ANI e menor de OAF em amostras feitas nas mesmas condições, com densidade de carga 1000 mC / cm².

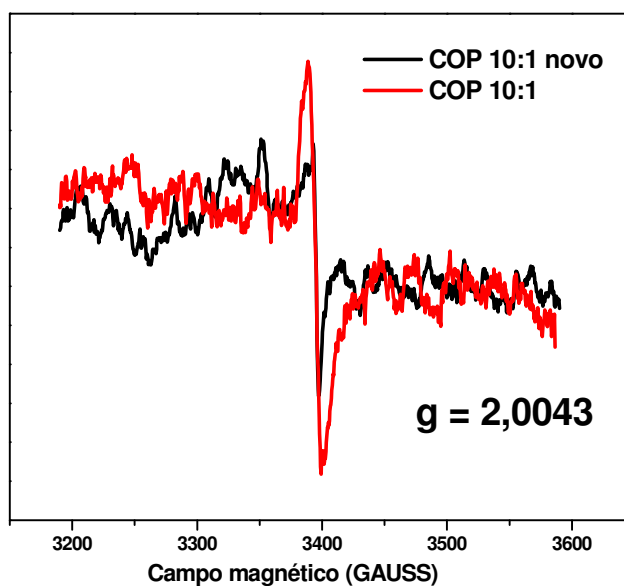


Figura 56. Sinal do radical livre de RPE do copolímero PANI - POAF com maior concentração de OAF e menor de ANI em amostras feitas nas mesmas condições, com densidade de carga 4000 mC/ cm².

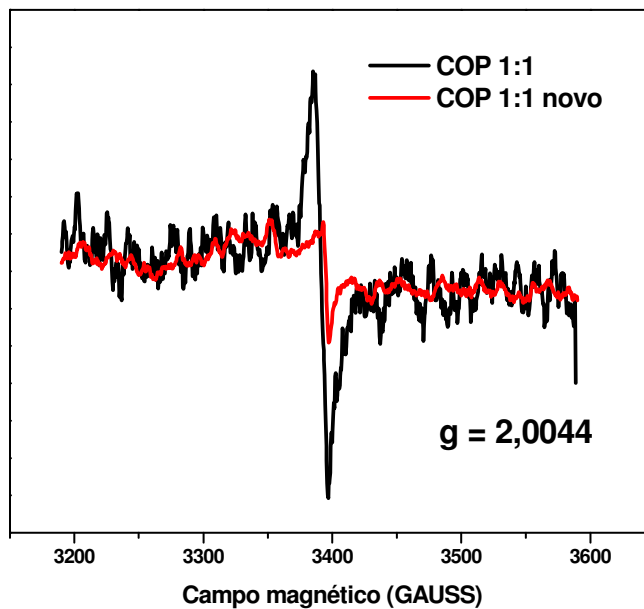


Figura 57. Sinal do radical livre de RPE do copolímero PANI - POAF com concentração de OAF e de ANI iguais em amostras feitas nas mesmas condições, com densidade de carga $4000 \text{ mC} / \text{cm}^2$.

Na figura 58 tem-se a comparação dos espectros de RPE do material obtido pela polimerização química e eletroquímica. O sinal radicalar do POAF possui g igual a 2,0045 e o produto da polimerização química, que pode ser o 3-aminofenoxazona (AFZ), possui g de 2,0056. Isso significa que no POAF obtido eletroquimicamente o radical livre está mais sobre átomos de C, enquanto que o radical livre do AFZ está sobre átomos de N e O.

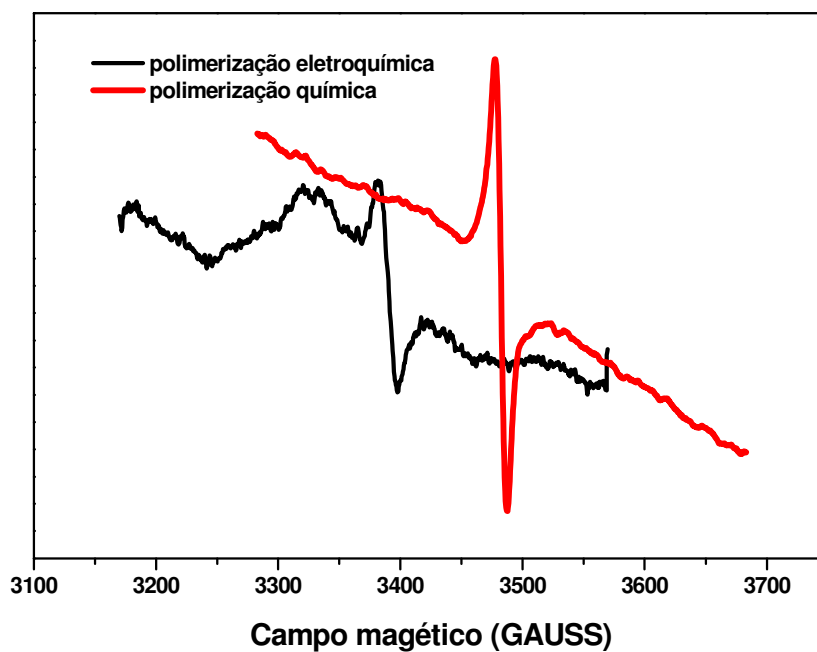


Figura 58. Comparação dos espectros de RPE do material obtido pela polimerização química e eletroquímica.

Na tabela 3, abaixo, são apresentados os valores do parâmetro g encontrados para as diversas amostras:

Tabela 3. Parâmetros g encontrados para cada amostra de copolímero nas diferentes proporções, para a PANI, para o POAF e para o AFZ.

AMOSTRA	fator g
PANI	2,0049
POAF	2,0040
COPOLÍMERO 1:1	2,0044
COPOLÍMERO 10:1	2,0050
COPOLÍMERO 1:10	2,0043
AFZ	2,0056

9. Caracterização dos filmes por XPS

Foram obtidos espectros de XPS de filmes de copolímero, POAF e PANI sintetizados conforme seção 2.1 do capítulo III, retirados da solução eletrolítica no potencial inicial da varredura, então estão na sua forma mais reduzida, para a caracterização das ligações existentes em suas estruturas. As amostras foram depositadas em placas de platina, lavadas com água destilada e secas com nitrogênio. Depois, estas foram mantidas sob vácuo por 24 horas dentro da câmara do equipamento, onde a atmosfera é inerte (nitrogênio). Todo esse procedimento pode evitar que a amostra se oxide com ar.

Em todos os espectros analisados os efeitos da compensação de cargas foi feito pelo pico do carbono (C1s) neutro como referência, cuja energia é 284,5 eV. No espectro do POAF não houve necessidade de correção, pois não havia deslocamento em relação ao carbono (C1s).

Na figura 59 tem-se o espectro de XPS total para o copolímero e observam-se três picos de energias de ligações de átomos ligados C1s, N1s e O1s. As contribuições do oxigênio e do carbono são maiores em intensidade do que do nitrogênio. A contribuição do O1s pode ser devido, em parte pela presença do oxigênio do OAF e, em parte pelo oxigênio do ar, pois esta técnica é bastante sensível. As proporções das contribuições do C1s, N1s e O1s foram 76%, 5,8% e 18,2% respectivamente.

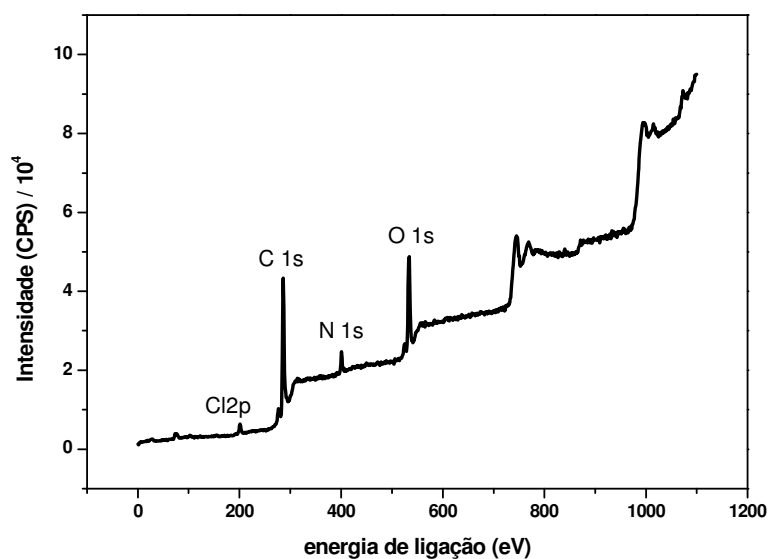


Figura 59. Espectro de XPS total para o copolímero PANI-POAF 1:1 depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.

Nas figuras 60, 61 e 62 tem-se em tamanho maximizado os espectros de XPS do C1s, N1s e O1s. Esses espectros foram deconvoluidos dentro de componentes Gaussianas mostrando as possíveis ligações existentes entre o carbono e átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio e as possíveis ligações existentes com o nitrogênio e com o oxigênio.

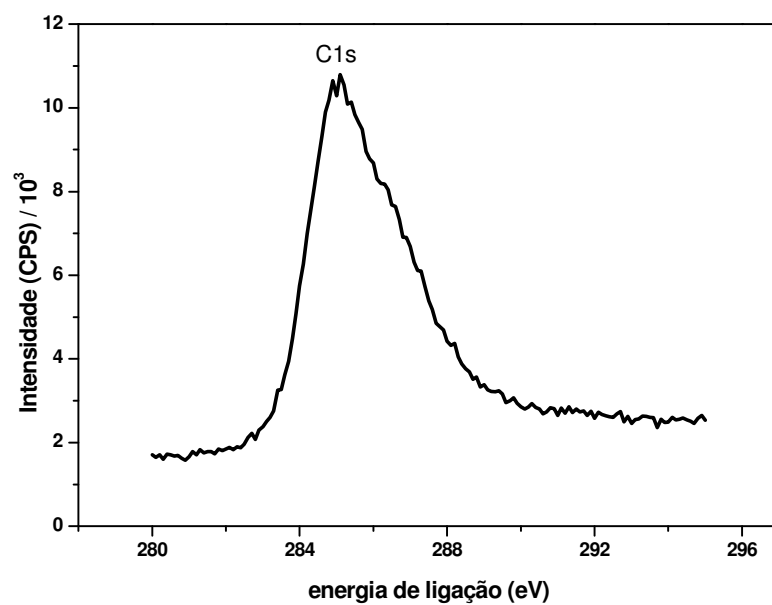


Figura 60. Espectro de XPS do C1s do copolímero PANi-POAF depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.

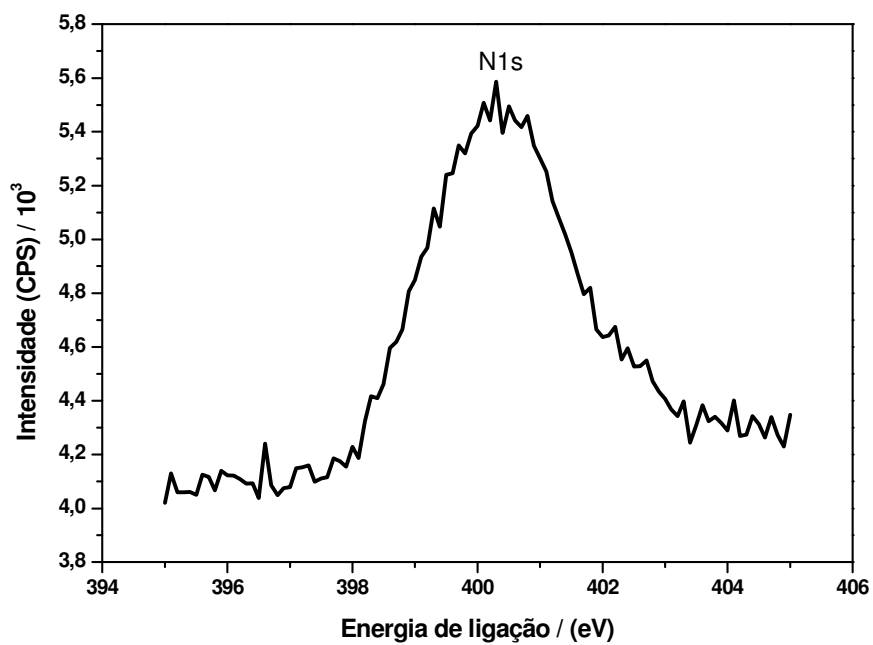


Figura 61. Espectro de XPS do N1s do copolímero PANi-POAF depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.

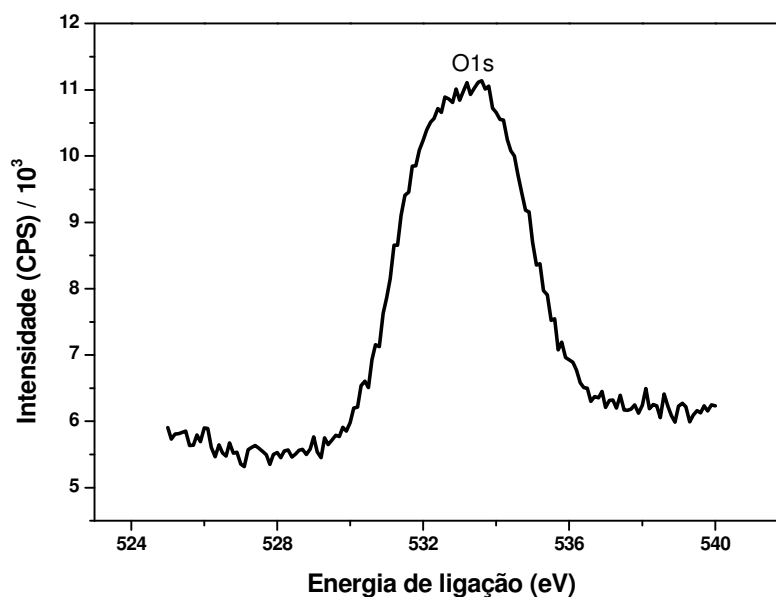


Figura 62. Espectro de XPS do O1s do copolímero PANI-POAF depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,8 eV.

Na figura 63, o espectro de C1s do copolímero foi deconvoluido e deduz-se que há quatro tipos de possíveis ligações, mas cada pico de deconvolução pode estar atribuído a duas ligações possíveis, como visto em alguns artigos da literatura^{50,81}. O pico A em 284,05 eV é atribuído às ligações C-H ou C-C do anel aromático, o pico B em 285,30 eV é atribuído às ligações C-N ou C=N, o pico C em 286,49 eV é atribuído às ligações C-N⁺ ou C=N⁺ e o pico D em 288,32 eV é atribuído às ligações C-O ou C=O. Outra explicação pode ser considerada para o pico C na energia de ligação 286,49 eV, sendo atribuído às ligações C-O e C=O e para o pico D na energia de ligação 288,32 eV pode ser causada pela oxidação do copolímero assim como ocorre com a PANI⁵⁰. As proporções percentuais das energias, correspondendo aos picos A, B, C e D foram 50,3 %, 27,4 %, 19,1 % e 3,2%, respectivamente.

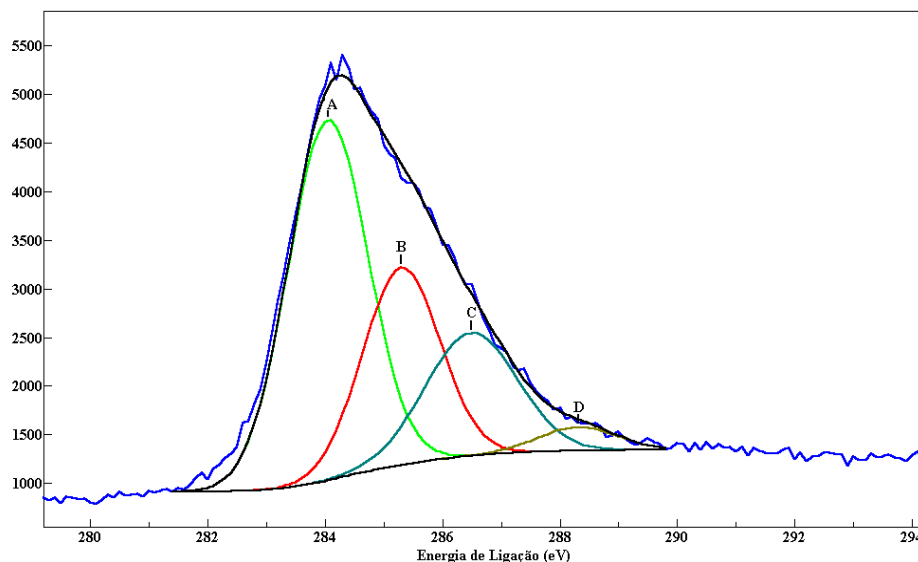


Figura 63. Espectro de XPS do C1s do copolímero deconvoluido em quatro picos A, B, C e D.

Na figura 64, o espectro do N1s foi deconvoluido em três picos nas seguintes energias de ligações: pico A (398,10 eV) representa a ligação do quinóide imina ($-N=$), pico B (399,30 eV) representa a ligação benzenóide amina ($N-H$) e pico C (401,2 eV) representa o nitrogênio carregado positivamente ($-N^+$). As proporções percentuais destas ligações no copolímero foram 3,4%, 73,2 % e 23,4 % respectivamente. A extensão de protonação do copolímero como indicada pela proporção de nitrogênio carregado é de 23,4% e esta deve ser proporcional à razão Cl^-/N . A eletroneutralidade é feita pelos íons cloreto (Cl^-) no copolímero e a percentagem destes deve ser majoritária 23.

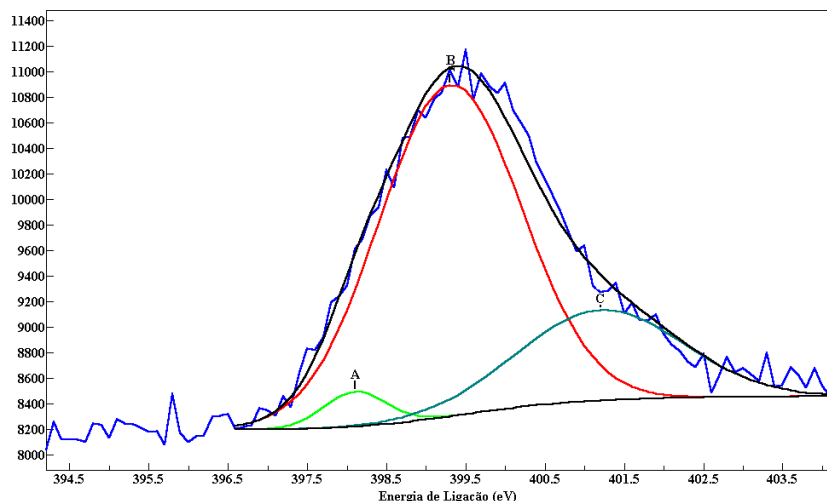


Figura 64. Espectro de XPS do N1s do copolímero deconvoluido em picos A, B e C.

Na figura 65, o espectro de O1s é deconvoluido em dois picos bastante proporcionais: o pico A em 531,32 eV e o pico B 533,28 eV, com proporções percentuais de 51,9 % e 48,1 %, respectivamente. O pico A pode ser atribuído à ligação O = C e o pico B à ligação O – C. Esses resultados confirmam a atribuição do pico D do espectro da deconvolução do C1s, figura 63, assim, pode-se desconsiderar a existência de total oxidação do copolímero, uma parte do percentual encontrado de oxigênio no copolímero pode ser devido à oxidação do ar e a outra parte devido às ligações de carbono com oxigênio. O pico B, da figura 66, pode também ser atribuído à ligação C-OH, cuja energia da literatura é de $532,8 \pm 0,4 \text{ eV}^{82}$, o que poderia corresponder às ligações C-OH do POAF.

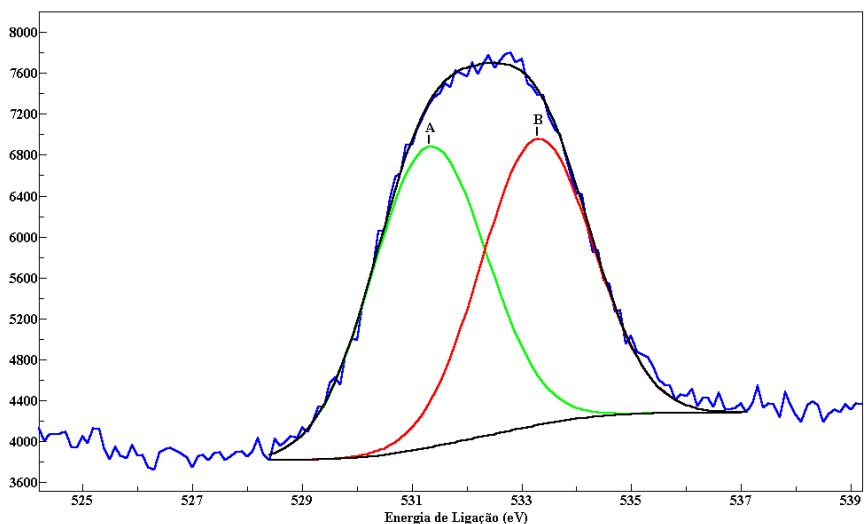


Figura 65. Espectro de XPS do O1s do copolímero deconvoluido em picos A e B.

Nos espectros totais do POAF e da PANI, representados nas figuras 66 e 67, pode-se observar que o XPS do copolímero é diferenciado pelas proporções das ligações C1s, N1s e O1s dos homopolímeros. As porcentagens de C1s, N1s e O1s para o POAF são 74,7 %, 5,1 % e 20,2%, respectivamente e as porcentagens de C1s, N1s e O1s para a PANI são 84,5 %, 8,4% e 7,1 %, respectivamente. O pico mais evidente da platina (substrato usado) ocorre apenas no espectro do filme de POAF, pois este é menos espesso que os filmes de copolímero e de PANI.

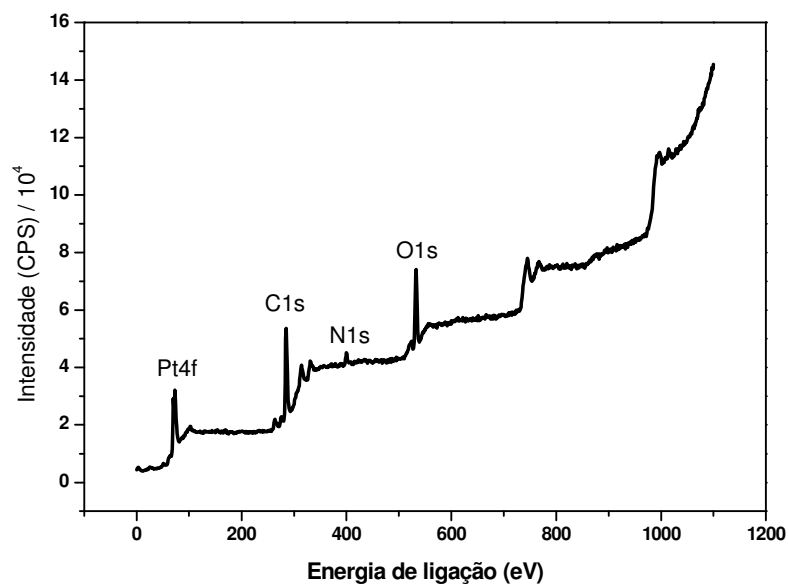


Figura 66. Espectro de XPS total para o polímero POAF depositado sobre platina.

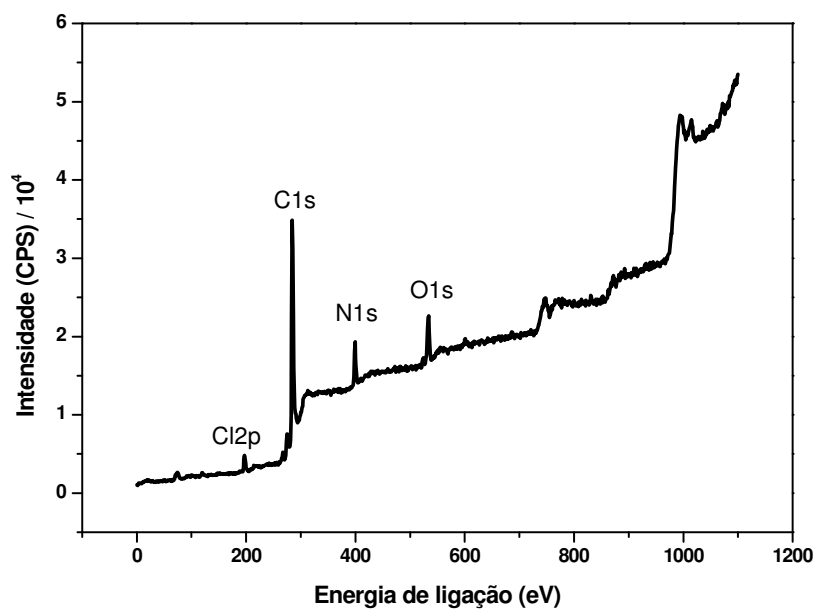


Figura 67. Espectro de XPS total para o polímero PANI depositado sobre platina, com deslocamento do carbono já corrigido de 0,5 eV.

Comparando os percentuais de C1s, N1s e O1s, dos polímeros e do copolímero, tabela 5, percebe-se que no copolímero a porcentagem de oxigênio é próxima a do POAF, significando que realmente nestas macromoléculas há oxigênio fazendo ligações, enquanto na PANI a pouca porcentagem indica que esta foi apenas oxidada pelo ar.

Pelas as análises das estruturas da PANI, POAF e suposto copolímero, vide estruturas dos esquemas 7 e 8 (seção 11 deste capítulo), assim como estrutura do copolímero proposta por Mu⁵⁰, as percentagens de N1s deveriam ser o dobro das obtidas, entretanto como os percentuais de O1s estão um pouco elevados devido a oxidação pelo ar, o programa que calcula as percentagens ajusta os valores para que a somatória dê 100 %.

Contudo estas diferenças entre os percentuais de N1s podem indicar a formação de um copolímero, com sua cadeia contendo unidades monoméricas de anilina e *o*-aminofenol.

Os percentuais de O1s podem ser analisadas pela percentagem esperada analisando as estruturas e considerando as possíveis oxidações parciais sofridas pelo ar. Pela tabela 4 nota-se que os valores de O1s real para a PANI e para o POAF foram obtidos retirando do percentual obtido aproximadamente 7 % de oxidação ocasionada pelo ar. No caso da PANI é o próprio percentual obtido de O1s. Como a PANI não possui oxigênio e o POAF possui, o percentual de O1s para o copolímero 1:1 é a metade do encontrado para o POAF, considerando um percentual de 11,9 % de oxidação pelo ar.

Tabela 4. Proporções de C1s, N1s e O1s nos polímeros estudados

Elemento	PANI	POAF	COPOLÍMERO
C1S (%)	84,5	74	76
N1S (%)	8,4	5,1	5,8
O1S (%)	7,1	20,2	18,2
O1S (%) real	0	12,5	6,25
Percentual de possível oxidação pelo ar	7,1	7,7	11,9

A seguir são mostrados os espectros individuais de maior relevância do POAF e da PANI e suas deconvoluções, figuras 68 a 72. Na figura 69, tem-se os espectros de XPS do C1s, N1s e O1s do POAF.

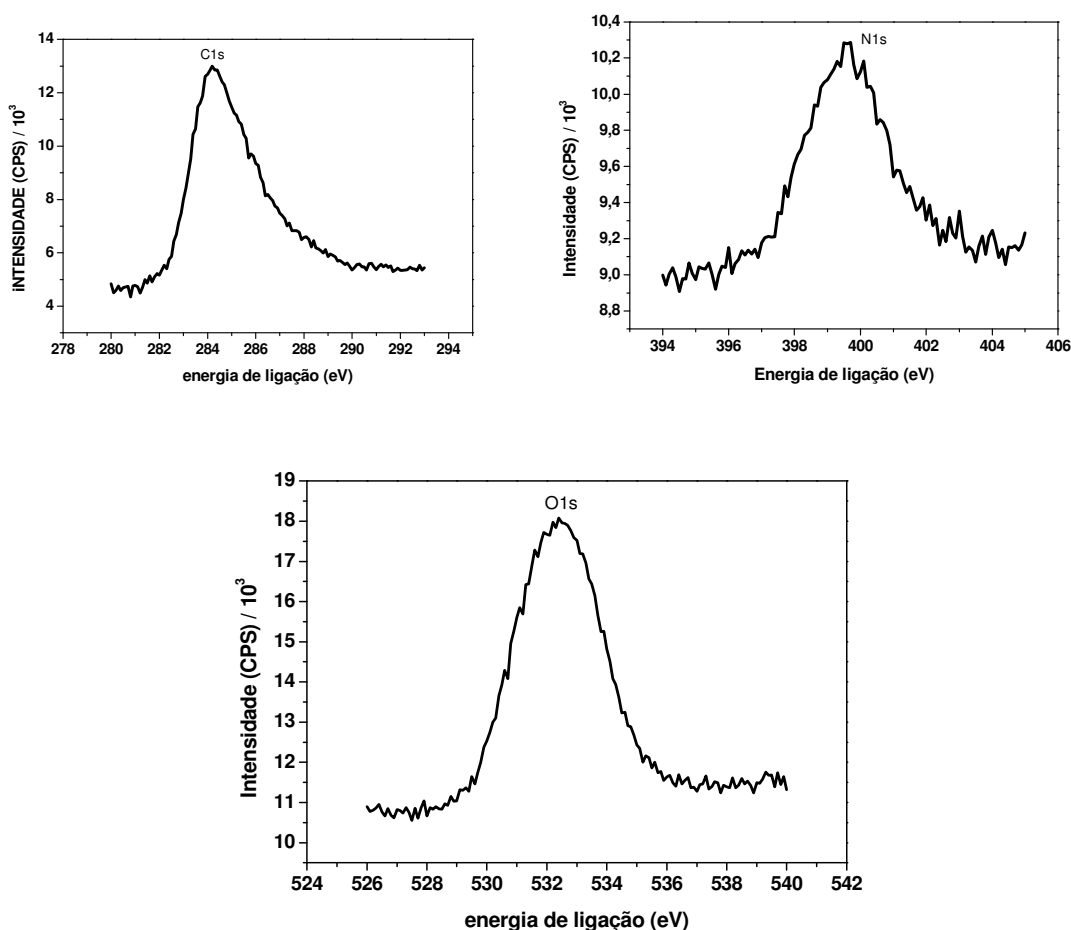


Figura 68. Espectros de XPS do C1s, N1s e O1s do POAF.

Para melhor análise das ligações existentes no POAF foram deconvoluidos os espectros do C1s e do N1s. Na figura 69 observa-se que no POAF podem existir quatro tipos de ligações do carbono como já explicado através da deconvolução do C1s do copolímero, variando-se as energias de ligações com um certo deslocamento para energias um pouco menores do que ocorrem estas ligações no copolímero e variando-se as intensidades e, por conseguinte as proporções percentuais de cada pico. O pico A na energia de ligação 283,91 eV é atribuído às

ligações C-H ou C-C do anel aromático, o pico B na energia de ligação 285,01 eV é atribuído às ligações C-N ou C=N, o pico C na energia de ligação 285,98 eV é atribuído às ligações C-N⁺ ou C=N⁺ e o pico D na energia de ligação 287,18 eV é atribuído às ligações C-O ou C=O. O pico D tem uma intensidade mais alta do que ocorre no copolímero e a energia de ligação menor que 288,00 eV, então pode-se até mesmo afirmar que no POAF não há oxidação do ar significativa para supor que o pico D é devido à oxidação do polímero como ocorre com a PANI. As proporções percentuais destas energias, correspondendo aos picos A, B, C e D foram 51,8 %, 17,6 %, 11,4 % e 19,2%, respectivamente.

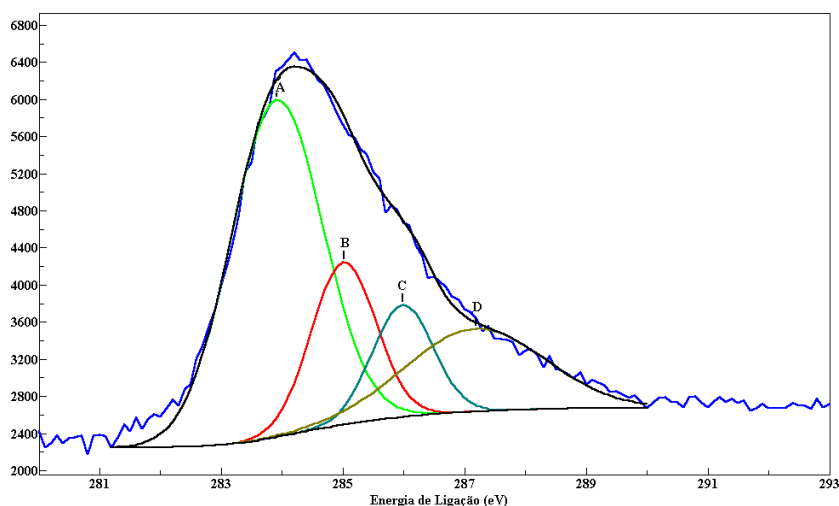


Figura 69. Espectro de XPS do C1s do POAF deconvoluido em picos A,B, C e D.

Na figura 70, na deconvolução do N1s do POAF ocorre da mesma maneira que no copolímero, onde as ligações imina, amina e nitrogênio carregado são mostradas em 3 picos: pico A (398,10 eV) representando a ligação do quinóide imina (-N=), pico B (399,55 eV) representando a ligação benzenóide amina (N-H) e pico C (401,2 eV) representando o nitrogênio carregado positivamente (-N⁺-). As proporções percentuais destas ligações no POAF foram 25,2%, 52,8 % e 21,9 %, respectivamente.

Se compararmos estas proporções com as encontradas no copolímero percebe-se que as ligações iminas ocorrem bem pobremente no copolímero,

enquanto que as ligações amina ocorrem em maior proporção no copolímero. Quanto ao grau de protonação, tanto o POAF como o copolímero tem o mesmo nível aproximadamente.

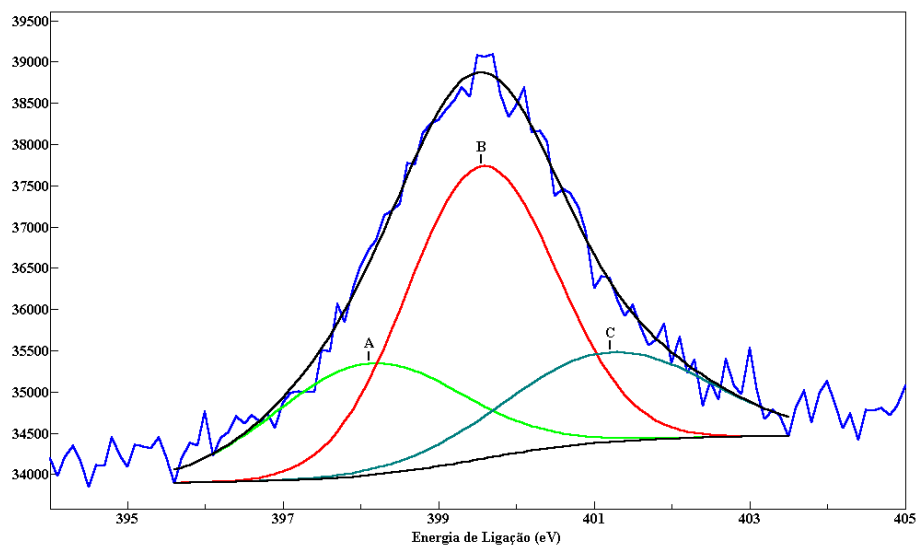


Figura 70. Espectro de XPS do N1s do POAF deconvoluido em picos A, B e C.

Na figura 71, têm-se os espectros de XPS de maior relevância para a PANI.

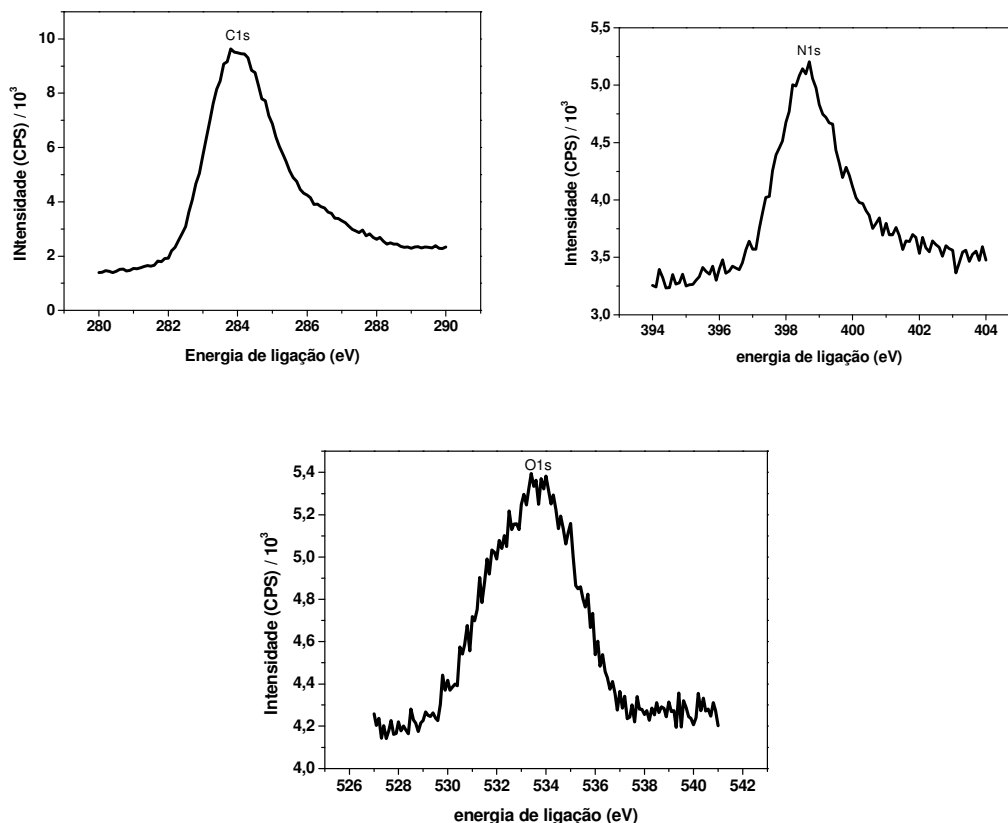


Figura 71 - Espectros de XPS do C1s, N1s, O1s da PANI.

Para melhor análise das ligações existentes na PANI, foi deconvolvido o espectro do N1s, figura 72. Observa-se que na PANI podem existir três tipos de ligações do N1s como já explicado através da deconvolução do N1s do copolímero e do POAF, contudo nesta deconvolução o pico D representa também o nitrogênio carregado, variando-se também as energias de ligações e variando-se as intensidades e, por conseguinte, as proporções percentuais de cada pico. Assim, são mostradas as ligações em 4 picos : pico A (398,35 eV) representando a ligação do quinóide imina ($N=$), pico B (399,29 eV) representando a ligação benzenóide amina ($N-H$) e picos C (400,51 eV) e D (402,37 eV), ambos representando o nitrogênio carregado positivamente ($-N^+$). As proporções percentuais destas ligações na PANI foram 26,7 %, 40,4 %, 19,3 % e 13,6 %, respectivamente.

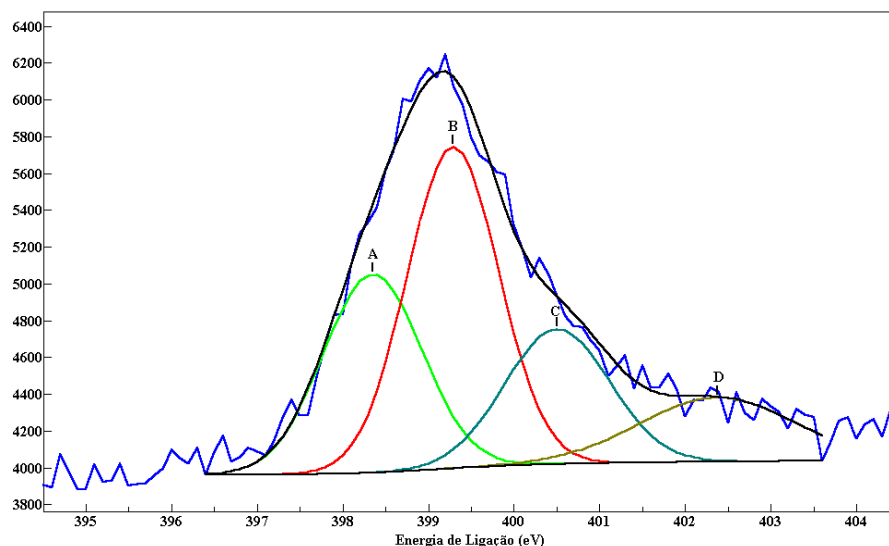


Figura 72. Espectro de XPS do N1s da PANI deconvoluido nas curvas A, B, C e D.

Comparando esses valores percentuais das ligações que ocorrem com o N1s da PANI com os valores percentuais do POAF e do copolímero, nota-se que o nitrogênio carregado que representa o grau de protonação no polímero é bem mais elevado na PANI, pois neste caso há a contribuição dos dois picos C e D. Esse tipo de deconvolução e a contribuição de dois picos representando o grau de protonação é o que ocorrem no N1s da PANI, conforme literatura ⁸³. Comparando também as deconvoluções do N1s do copolímero e do POAF, figuras 64 e 70, respectivamente, com a da PANI, figura 79, nota-se que no copolímero a proporção de iminas (3,4%) é muito menor que no POAF e na PANI, onde o percentual é aproximadamente igual (em torno de 25%) enquanto que a proporção de aminas é bem maior no copolímero (73,2%) que no POAF (52,8%) e na PANI (40,4%), podendo-se supor que há uma somatória das aminas do POAF e da PANI no copolímero.

A proporção de iminas no copolímero é muito menor que do POAF e da PANI, talvez poque a presença de oxigênio em um dos monômeros diurante a polimerização do copolímero promova um efeito eletrônico na cadeia polimérica e os elétrons dos nitrogênios iminas sofram ressonância ao longo da cadeia, diminuindo a proporção de iminas na estrutura final formada do copolímero. Esta proporção está de acordo as

possíveis estruturas propostas nos esquemas 7 e 8 e também com as estruturas propostas por Mu⁵⁰.

Essas percentagens de iminas, aminas e nitrogênio carregado nos homopolímeros PANI, POAF e no copolímero estão resumidas na tabela 5.

Tabela 5. Proporções de aminas, iminas e nitrogênio carregado nos polímeros estudados

Elemento	PANI	POAF	COPOLÍMERO
(-N=) (%)	26,7	25,2	3,4
N-H) (%)	40,4	52,8	73,2
(-N ⁺ -) (%)	19,3 13,6	21,9	23,4

10. Caracterização dos filmes por FTIR

Foram feitas análises de FTIR das soluções que foram utilizadas para síntese do POAF e do copolímero PANI-POAF, conforme seção 2.1 do capítulo III. Após a formação dos filmes, foram feitas pastilhas concentrando as soluções de síntese em KBr para a obtenção de seus espectros de FTIR, figuras 73 e 74. Esses espectros e a interpretação das bandas referentes a cada ligação é importante, pois a formação de organo-solúveis durante a polimerização pode ser um indicativo que a polimerização somente inicia, quando da formação do AFZ, composto este também obtido na polimerização química.

Na tabela 6 abaixo são apresentadas as principais ligações que podem estar presentes nos compostos analisados e os respectivos valores de número de ondas em cm⁻¹.

Tabela 6. Relação das deformações axiais e angulares mais prováveis presentes nos compostos analisados.

ligações	Deformações Axiais (cm^{-1})	Deformações Angulares (cm^{-1})
N-H	3300-3400	—
C-H	2900	—
O-H	3400	—
C=C de anel aromático	1580-1600	—
C=C de anel quinóide	1480-1500	—
C-N	1270	—
C=O	1680	—
C-O-C	1070-1100	—
C-H assimétrico fora do plano do anel aromático	—	890-900
C=C assimétrico fora do plano do anel aromático	—	550-700
C-OH	—	—
Grupos fenólicos	2600	—
C-O	1400	—
C-N-C	1380	—

Na figura 73, tem-se o espectro de infravermelho da solução de OAF / H_2SO_4 , após a síntese do POAF, por voltametria cíclica, com 303 ciclos. A banda em 3406 cm^{-1} se refere à presença de ligações de N-H e O-H presente na solução e de grupos NH_2 , a banda em 2935 cm^{-1} se refere à deformação axial da ligação C-H em aromáticos de estruturas fenólicas, a deformação axial C=C do anel benzeno e o estiramento axial da ligação C = C do anel imina são representados pelas bandas conjugadas entre 1633 e 1487 cm^{-1} . O pico intenso em aproximadamente $1070 - 1111 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído a ligação C-O-C e segundo a literatura ⁵⁰ pode ser

causado pela presença dos ânions SO_4^{2-} . A partir dos picos aproximadamente a 1600 cm^{-1} até 500 cm^{-1} , há vários picos que comparados ao espectro encontrado na literatura¹¹ estão concordantes. Esses picos que aparecem no espectro da solução também serão comparados, mais adiante, com os picos do espectro do AFZ e com o da solução que foi utilizada para polimerizar o copolímero.

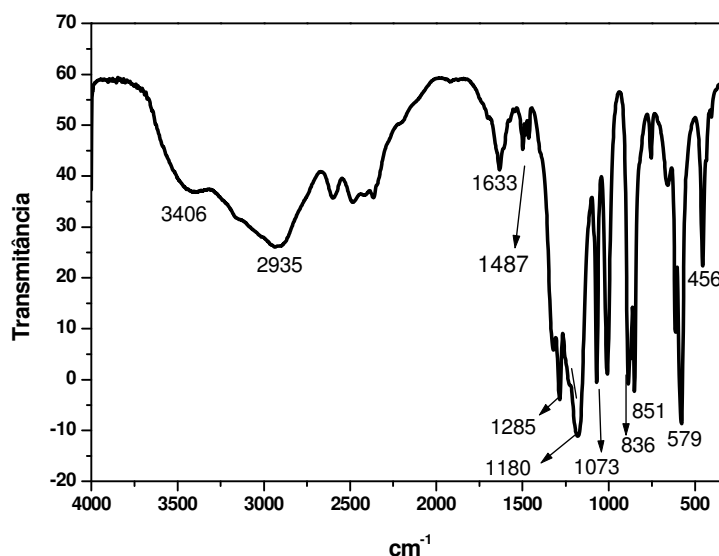


Figura 73. Espectro de FTIR da solução após a síntese do POAF, por voltametria cíclica, com 303 ciclos.

Na figura 74, tem-se o espectro de infravermelho da solução de OAF/ANI/HCl, após a síntese do copolímero, por voltametria cíclica, com 2000 ciclos. Nesse espectro, também surge a banda referente à ligação N-H dos grupos NH_2 da PANI e do POAF e à ligação O-H presente em solução, em 3419 cm^{-1} , e é bem intensa, pois provavelmente tem todas essas contribuições e é observada também a banda em 2935 cm^{-1} referente à ligação C-H em aromáticos. Os pequenos picos existentes entre os picos em aproximadamente 3400 e 2900 cm^{-1} são referentes às formas de degradação da polianilina. Os resultados indicam que na solução de copolimerização há a presença de produtos de degradação de um dos homopolímeros presentes, provavelmente da PANI e a presença de O-H, provavelmente sendo uma ligação de hidrogênio com o homopolímero POAF. Os picos em 1632 cm^{-1} e 1483 cm^{-1} são responsáveis pelo estiramento das ligações

C=C das vibrações das unidades benzenóides e quinóides. Os picos em, aproximadamente, 1400 cm^{-1} podem ser atribuídos às ligações C-O-H, o pico na frequência de 1281 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento das ligações C-N. O pico em 1225 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração do estiramento da ligação C-O que aparece nos espectros do o-aminofenol e as ligações C-O em fenóis. Estas análises das ligações presentes nos compostos organo-solúveis da solução de copolimerização estão condizentes com as interpretações do espectro de infravermelho do copolímero feitas por Mu⁵⁰.

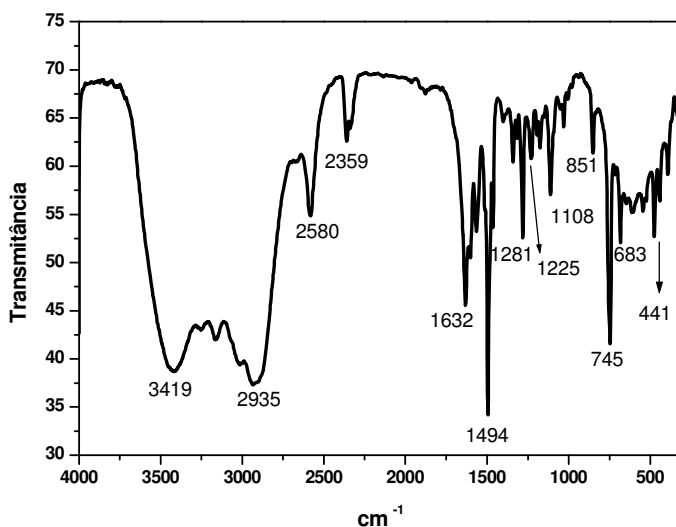


Figura 74. Espectro de FTIR da solução após a síntese do copolímero PANI-POAF, por voltametria cíclica, com 2000 ciclos.

Na figura 75 tem-se a comparação entre o espectro do POAF eletroquímico (feito por voltametria cíclica conforme descrito na seção 2.1 do capítulo III) do espectro de FTIR do chamado POAF químico, que é o composto já identificado e seu espectro de FTIR já discutido na seção 1.3 deste capítulo e o espectro do copolímero obtido voltametricamente conforme seção 2.1 do capítulo III. Nesta comparação percebe-se que os três compostos possuem picos em frequências bem próximas, entretanto o AFZ possui picos com intensidades maiores, talvez até porque a quantidade de formação do AFZ é bem maior do que de POAF e do copolímero. Quanto às proximidades das frequências, esta observação mostra que

os três compostos possuem muitas ligações em comum, isso pode confirmar que o AFZ é realmente o monômero da polimerização eletroquímica do OAF como descrito em trabalhos da literatura^{11,30}. Outro fator relevante nos espectros dos três compostos é a larga descendência da linha de base que vai de 4000 a 1750 cm^{-1} aproximadamente que caracteriza elétron livre na cadeia, indicando a conjugação em polímeros condutores⁸⁴.

O espectro de POAF, obtido eletroquimicamente (figura 75) foi comparado com o espectro da literatura¹¹ e se observa que os picos entre aproximadamente 1600 cm^{-1} e 850 cm^{-1} são bem próximos. A banda referente às ligações N-H e C-H, estão acopladas na região de 3150 cm^{-1} é uma banda larga e abaulada como visto na literatura¹¹, e o alargamento pode ser justificado pela presença de ponte de hidrogênio. Mais adiante há uma descrição mais detalhada do espectro de infravermelho do POAF¹¹ e do copolímero⁵⁰.

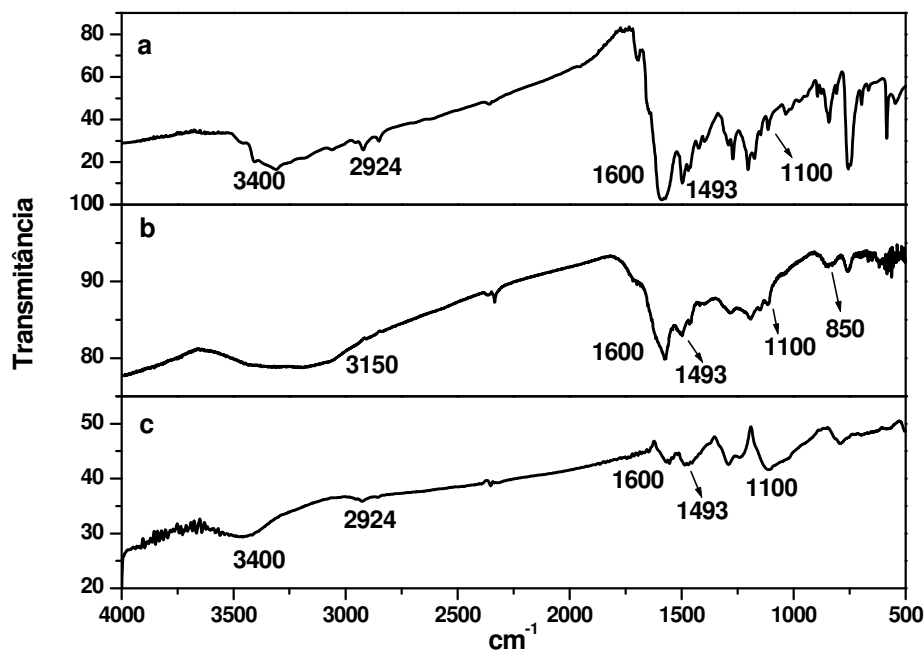


Figura 75. Espectros de FTIR (a) do AFZ obtido quimicamente, (b) do POAF obtido eletroquimicamente e (c) do copolímero obtido eletroquimicamente.

Na figura 76, tem-se os espectro de FTIR da solução de síntese

eletroquímica do copolímero, da solução de síntese eletroquímica do POAF e do AFZ. A comparação dos espectros de FTIR das soluções após a síntese do POAF e do copolímero PANI-POAF mostra que estes possuem certa semelhança em seus picos principalmente a partir de 1600 até 550 cm^{-1} . Os picos em aproximadamente 1600 e 1480 cm^{-1} representam as contribuições das ligações de estiramento da ligação C=C do anel aromático e do estiramento axial da ligação C=O encontrados na estrutura do AFZ. O pico encontrado em aproximadamente 1070 cm^{-1} , nos três espectros, é atribuído ao estiramento C-O-C. Esta comparação é importante, pois é mais uma indicação de que os compostos presentes nas soluções de síntese sejam o próprio AFZ.

Os espectros da figura 76 foram comparados com o espectro do composto de fenoxazina modelo da literatura¹¹ e as bandas aproximadamente entre 1600 a 800 cm^{-1} são bem próximas. Em relação às bandas referentes às ligações N-H e C-H, no composto modelo há as duas bandas bem finas e o mesmo se observa nos espectros das soluções de síntese do POAF, do copolímero e no composto AFZ.

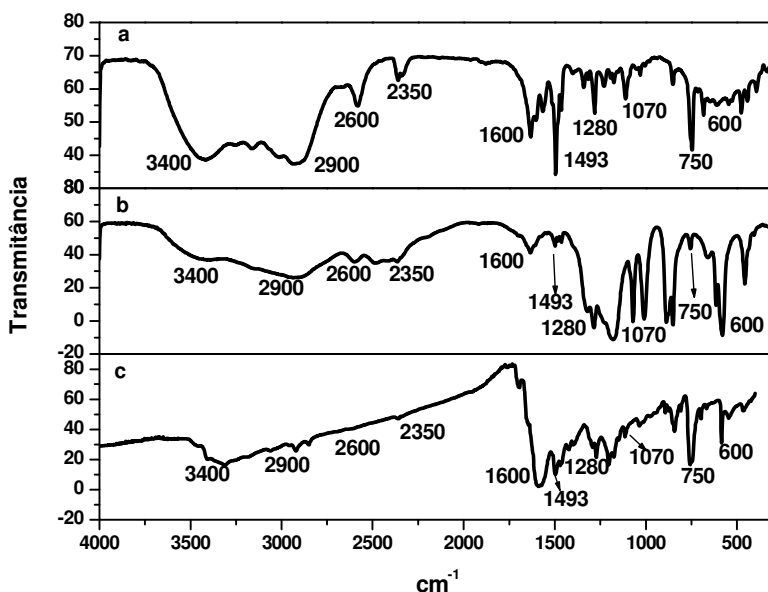


Figura 76. Espectros de FTIR (a) da solução de síntese eletroquímica do copolímero, (b) da solução de síntese eletroquímica do POAF e (c) do AFZ.

Na figura 77 tem-se o espectro do POAF obtido eletroquimicamente por voltametria cíclica na faixa de potencial de -0,2 V a + 1,5 V a 5mV/s com solução de OAF de 0,1 molL⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 molL⁻¹ sobre ITO. Com o filme descolado do substrato, foi realizada análise de FTIR obtendo-se uma pastilha de KBr com os pedaços de filme. Por volta de 3350 e 3180 cm⁻¹ há uma banda larga indicando a presença de ligações N-H e C-H, esta última ligação pode estar mascarada pela presença de ponte de hidrogênio que pode ocasionar o alargamento da banda. Essas ligações de hidrogênio em fenóis e alcóois na forma de pastilhas de KBr promovem associações poliméricas dinâmicas e alargamento da banda de O-H. Não há a presença de pico em 2600 cm⁻¹ indicativo de grupos fenólicos e de pico em 1680 cm⁻¹ indicativo de grupos carbonilas como ocorre nas estruturas do AFZ. A ausência desses picos pode indicar que estas ligações não ocorrem na estrutura do polímero ou ocorrem em proporções negligenciáveis³⁰. Em 1568 e 1490 cm⁻¹ encontra-se os picos da deformação axial da ligação C=C dos grupos amina e imina do anel aromático. Os pequenos picos em aproximadamente 1400 cm⁻¹ podem ser atribuído ao estiramento da ligação C=N, que ocorre perto de 1385 cm⁻¹, e ao estiramento da ligação C-N-C de aminas secundárias³⁰ que por volta de 1350 cm⁻¹. O pico em 1280 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação C-N. O pequeno pico que aparece em 1108 cm⁻¹ é devido as ligações C-O-C¹¹. Os picos 849 cm⁻¹ e 758 cm⁻¹ podem ser atribuídos as ligações de deformação angular da ligação C-H em anéis aromáticos³⁰.

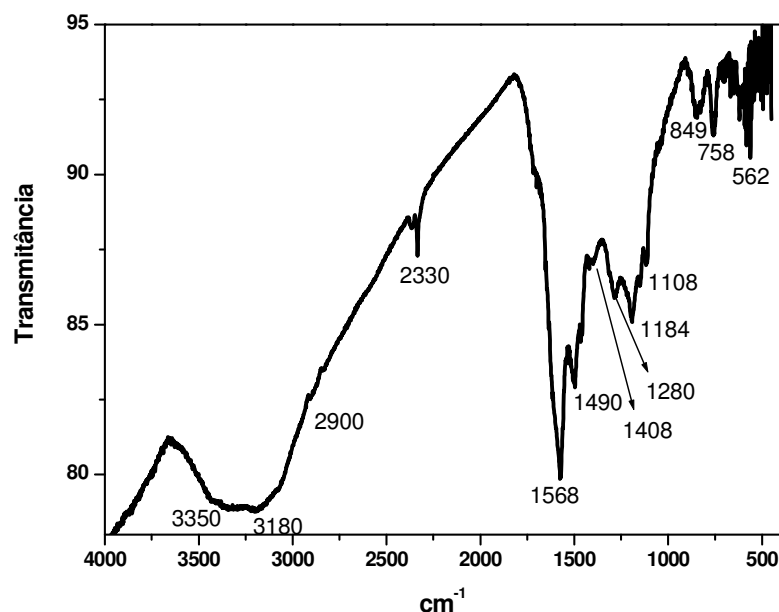


Figura 77. Espectro de FTIR do POAF obtido eletroquimicamente por voltametria cíclica.

Na figura 78 tem-se o espectro de infravermelho do copolímero PANI-POAF obtido eletroquimicamente por voltametria cíclica na faixa de potencial de -0,2 V a + 1,2 V a 5mV/s com solução de OAF de 1mmolL⁻¹, ANI 0,1 molL⁻¹ e ácido clorídrico 0,5 molL⁻¹ sobre ITO, o filme foi descolado do eletrodo e então foi feito uma pastilha de KBr para realizar a medida de infravermelho. O pico em 3470 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da ligação N-H e/ou a presença da ligação de O-H, o pico em 2930 cm⁻¹ se refere às ligações C-H presentes no anel aromático. Os picos em 1584 e 1484 cm⁻¹ são atribuídos ao estiramento das ligações C=C dos anéis benzeno e dos anéis quinona presentes na estrutura. O pico em 1291 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação C-N e o pico em 1240 cm⁻¹ é atribuído à deformação axial da ligação C-O que aparece no espectro do *o*-aminofenol e de fenóis em geral aproximadamente em torno de 1200 a 1230 cm⁻¹. Contudo o pico 1291 cm⁻¹ pode mascarar esse pico. As ligações C-O-C são representadas pelo pico em 1111 cm⁻¹ indicando mais uma vez a presença de unidades de poli (*o*-aminofenol) inseridas dentro do copolímero. A deformação angular fora do plano referente a ligação C-N-H ocorre em 794 cm⁻¹ e a deformação angular fora do plano

referente à ligação C=C ocorre em 692 cm^{-1} .

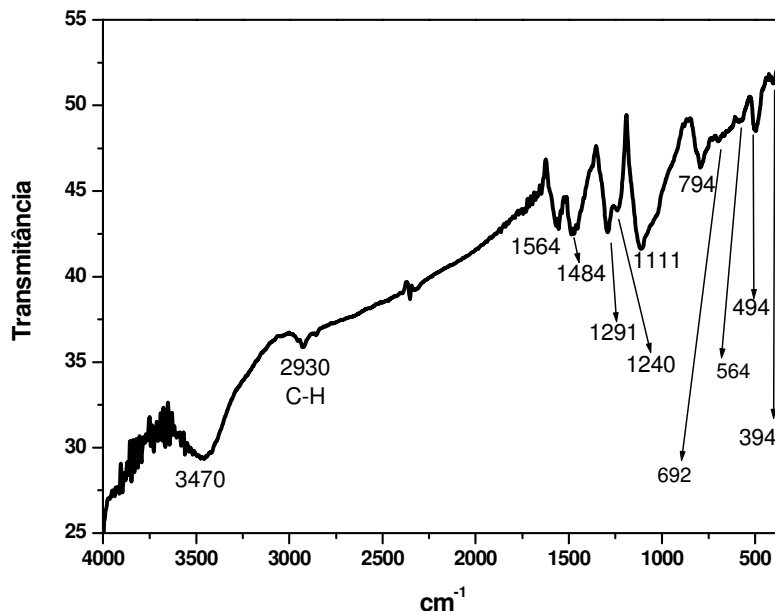


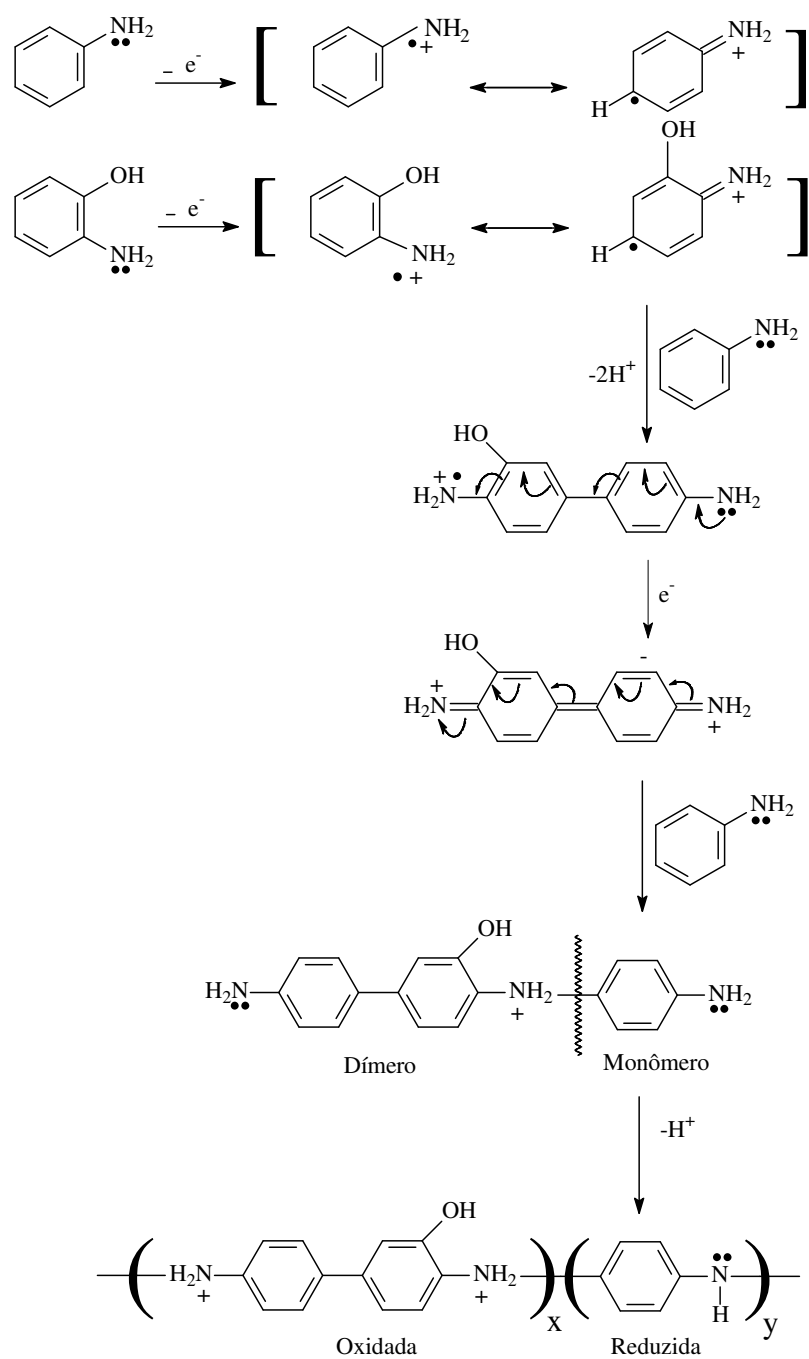
Figura 78. Espectro de FTIR do copolímero obtido eletroquimicamente por voltametria cíclica.

11. Esquema da Copolimerização

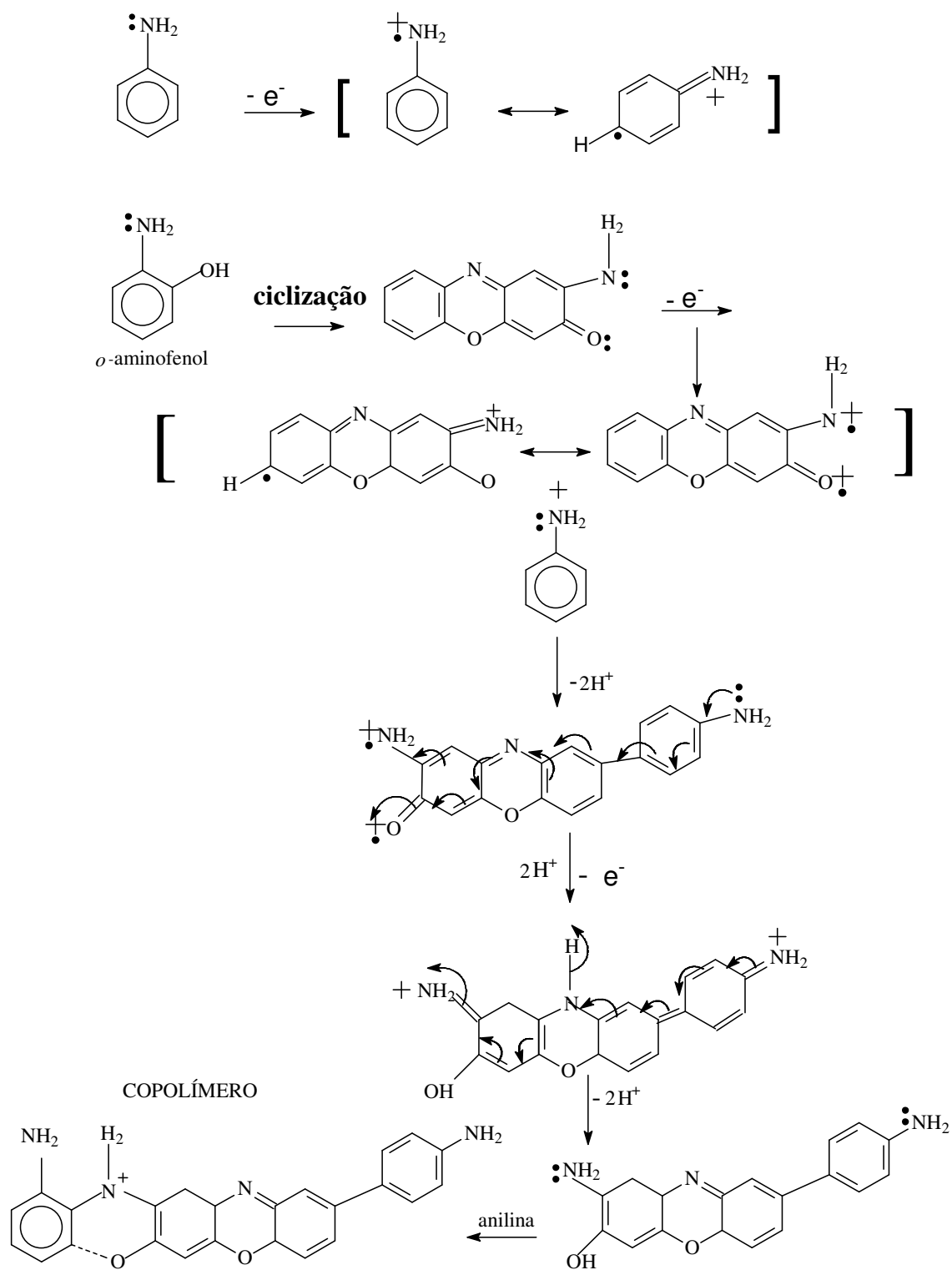
Neste trabalho, a copolimerização também foi uma ferramenta para um melhor entendimento da estrutura e dos mecanismos de formação do POAF. Assim, no intuito de se ter uma idéia do mecanismo de eletrocopolimerização da anilina com o *o*-aminofenol, para a formação do copolímero PANI-POAF, partiu-se da esquematização de suas ressonâncias chegando a duas possíveis propostas de fórmulas estruturais para este, esquemas 7 e 8. O esquema 8 se baseou também nas evidências experimentais e nos trabalhos da literatura^{11,30}, que mostraram que a partir da oxidação do OAF e de sua ciclização (esquema 4 do capítulo I), obtém-se o AFZ e a partir dele obtém-se o POAF, assim tentou-se propor um esquema de copolimerização, adicionando ao AFZ a anilina, até chegar ao suposto copolímero.

As propostas abaixo são baseadas no conjunto de idéias discutidas nas seções 9 e 10 deste capítulo, onde através das deconvoluções referentes aos picos de C1s, N1s e O1s apresentados nos gráficos de XPS e das ligações existentes na

molécula visualizadas através das interpretações das bandas do espectro de FTIR do copolímero, pode-se imaginar uma possível estrutura para o copolímero. Ainda, a proposta é baseada no esquema de copolimerização da difenilamina com a *o*-metoxianilina discutido por Santhosh e colaboradores⁴⁷.



Esquema 7 . Mecanismo proposto de eletrocopolimerização da anilina com o o-aminofenol.



Esquema 8 . Mecanismo proposto de eletrocopolimerização da anilina com o AFZ.

12. Aplicações

A seguir discorre-se três seções de caracterizações que mostram possíveis aplicações para o POAF e copolímero PANI-POAF.

12.1. Medidas Elétricas

Foram feitas medidas elétricas do copolímero PANI-POAF para se verificar um possível comportamento de chaveamento. A figura 80 mostra as medidas elétricas feitas com copolímero através de circuito em série. Foi aplicada uma tensão de 2,0 Vpp (pico a pico) que aumenta em passos de 0,5V; o resistor conectado em série foi de 100K Ω . A tensão passa por V_{max} e volta para 0 V e depois, esta troca para polaridade negativa, continuando o ciclo que passa em V_{min} e retorna a 0 V.

No primeiro gráfico da figura 79 a corrente utilizada na medida é dada pela somatória dos potenciais do resistor e do dispositivo que se quer medir, no caso é o Au/PANI-POAF/Al, sendo que o contato metálico foi o Al, e o substrato ouro. No segundo gráfico, determina-se o potencial da amostra diminuindo o potencial aplicado menos o potencial do resistor.

O tipo de resposta que se obteve é o que se chama de chaveamento, onde a parte reta coincidente na corrente zero é chamado de potencial crítico (V_{crit}), isto é, onde o valor de tensão da amostra diminui abruptamente e as partes que se diz chaveadas, se denomina de potencial estabilizado ($V_{stab.}$), é o valor de tensão em que a amostra entra novamente em estado de resistência elétrica alta.

Estas medidas mostraram, então, um comportamento de chaveamento, isto é, mudança abrupta da resistência elétrica, esse efeito de ruptura ocorre independentemente da polaridade aplicada ao dispositivo, tornando-o interessante para a proteção de equipamentos ou dispositivos elétricos contra elevações de tensões que possam danificá-los (dispositivo regulador de tensão), ou pode ser usado em memórias eletrônicas.

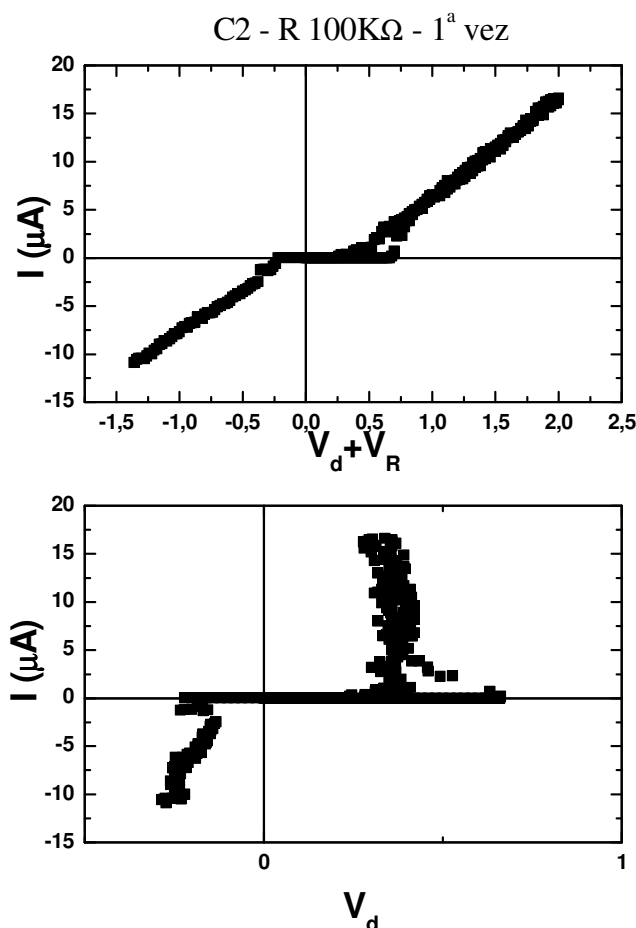


Figura 79. Medidas elétricas feitas do dispositivo Au/PANI-POAF/Al.

Posteriormente, para caracterizações elétricas do POAF, foi montado um dispositivo tendo como contato metálico o Al e como substrato o TO (configuração do dispositivo TO/POAF/Al).

Na figura 80 tem-se a relação corrente versus tensão do dispositivo TO/POAF/Al. Este comportamento é típico de diodos. Este perfil evidência as dependências funcionais esperadas para os mecanismos de limitação de transporte de carga ⁸⁵. Os diodos são componentes eletrônicos formados por semicondutores, que em determinadas condições de polarização, possibilitam a circulação de corrente. Os diodos possuem dois terminais: Ânodo (A) e o Catodo (K) O diodo é a aplicação mais simples da união PN (semicondutores). Ocorrem certas variações na

sua apresentação, de acordo com a corrente que o percorre. Existem também os diodos emissores de luz, os famosos LED's possuem as mesmas propriedades dos diodos normais, porém, é claro, emitem luz⁸⁶.

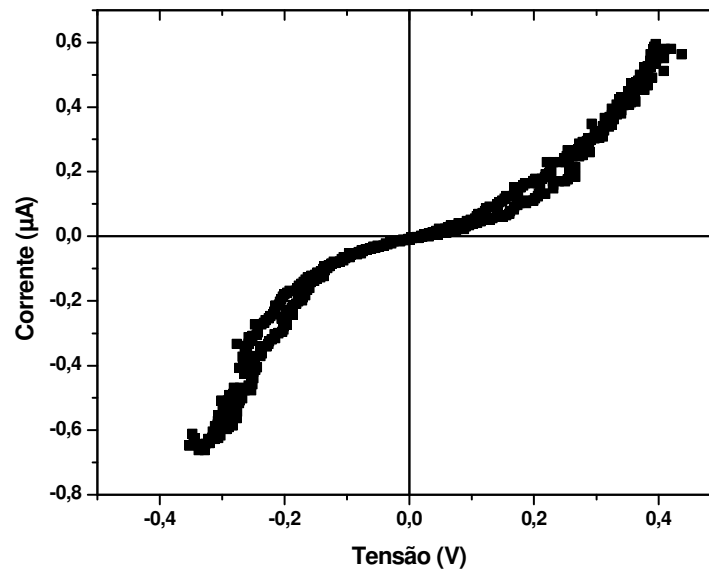


Figura 80. Curva de corrente vs tensão do dispositivo TO/POAF/Al.

No gráfico da figura 81 a relação $I(V)$ está em escala logarítmica, onde o TO está positivamente polarizado e o Al negativamente polarizado, apresentando uma região com coeficiente angular $\alpha = 2$, portanto pode se ajustar ao modelo de carga espacial.

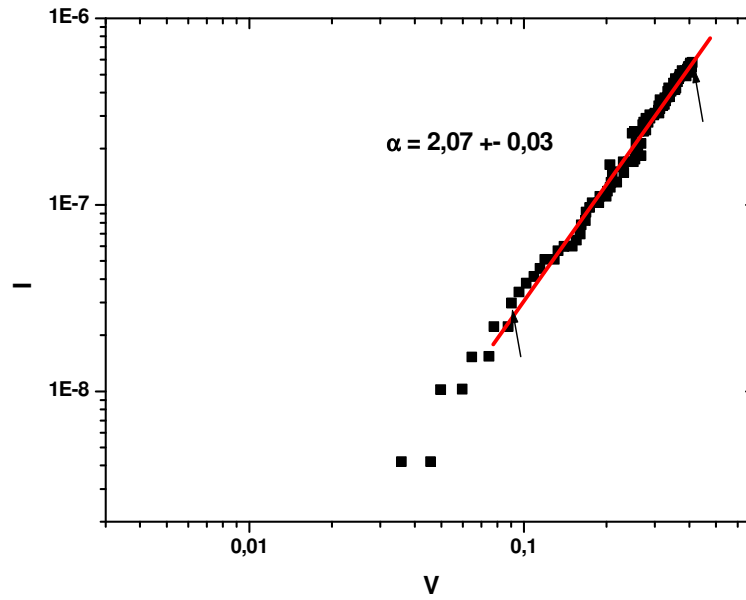


Figura 81. Dados de $I(V)$, da figura 80, em escala logarítmica, do dispositivo TO/POAF/Al.

As curvas de corrente versus tensão foram analisadas segundo critérios físicos, utilizando modelo de condução de corrente limitada por carga espacial com ausência de armadilhas de carga, para um filme polimérico entre dois contatos elétricos, seguindo a relação, já apresentada na seção 4.1 do capítulo III.

$$\frac{\partial \log J}{\partial \log V} = 2 \quad (\text{coeficiente angular, } \alpha, \text{ da reta do gráfico } I(V) \text{ em escala logarítmica}).$$

Ajustando a equação de corrente limitada por carga espacial encontra-se a mobilidade de portadores de carga, no presente caso cargas positivas ou buracos na faixa de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta é apenas uma estimativa já que a dependência com a espessura não foi verificada, devido a problemas com substrato do depósito. Esta faixa de mobilidade mostra um polímero com boas características fotodetectoras quando comparado a mobilidade efetiva do poli (*p* - fenilenovinileno), (PPV), cuja mobilidade efetiva foi reportada em alguns trabalhos⁸⁷ na ordem de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e em relação a mobilidade de buracos na ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e de

elétrons na ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

12.2. Medidas de Fluorescência

Para as medidas de espectroscopia de fluorescência, os filmes de POAF, PANI e copolímero foram formados e desdopados conforme descrito na seção 2.1 e 2.2 do capítulo III. A desdopagem é necessária para se obter uma maior intensidade na fluorescência, pois o filme deve apresentar mais característica de semicondutor. Quando o filme é polimerizado formam-se níveis de energia (pólarons ou bipólarons) entre o HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e o LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado), e estes níveis são indesejáveis para verificação de algumas propriedades, como a fluorescência, em que é necessário que o material seja semicondutor. Com a desdopagem, os níveis pólarons e bipólarons diminuem, proporcionando uma emissão de fluorescência com maior intensidade. Num caso ideal, de semicondutor, quando não há nenhum nível de energia entre a banda de valência e a banda de condução, o elétron e a carga positiva (buraco) destas bandas podem se unir e atingir uma emissão mais intensa.

A figura 82 mostra os espectros de fluorescência dos filmes descritos acima. Pela excitação em torno de 320 nm houve a emissão na região do violeta-azul, em torno de 390 nm, no caso do copolímero e do POAF, sendo que o copolímero emite com mais intensidade que o POAF e quase não há sinal da PANI. Como já observado pelas medidas elétricas o POAF tem um comportamento de diodo, que pode ser um fotodiodo ou LED's. Pela medida de fluorescência comprova-se que o polímero e o copolímero são fotoemissores, mas também percebe-se que a fotoluminescência do copolímero é 80 vezes maior que do POAF. A fotoemissão mais acentuada do copolímero não está relacionada à alta concentração de OAF, uma vez que a concentração de OAF na solução de polimerização do copolímero é a mesma que a da polimerização do OAF.

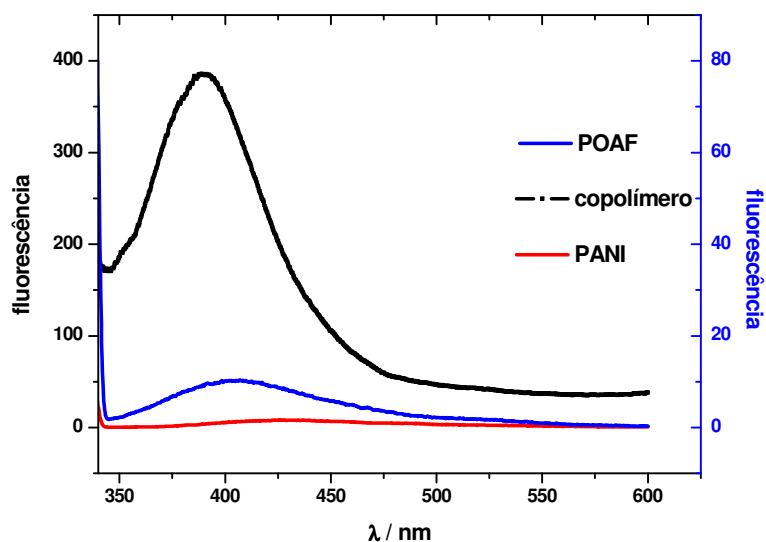


Figura 82. Espectros de fluorescência do copolímero PANI-POAF com concentração de ANI/OAF de $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e $0,01 \text{ molL}^{-1}$ (excitado a 320 nm), do POAF com concentração de $0,01 \text{ molL}^{-1}$ de OAF (excitado a 323 nm) e da PANI com concentração $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (excitado a 293 nm).

Na figura 83 comparam-se os espectros de fluorescência do POAF em diferentes espessuras feitos galvanostaticamente com cargas diferentes 1000 e 3000 mC/cm^2 . Apesar de uma possível degradação do filme após algum tempo de armazenamento, a luminescência ocorre basicamente no mesmo comprimento de onda, somente a intensidade desta é menor no polímero menos espesso.

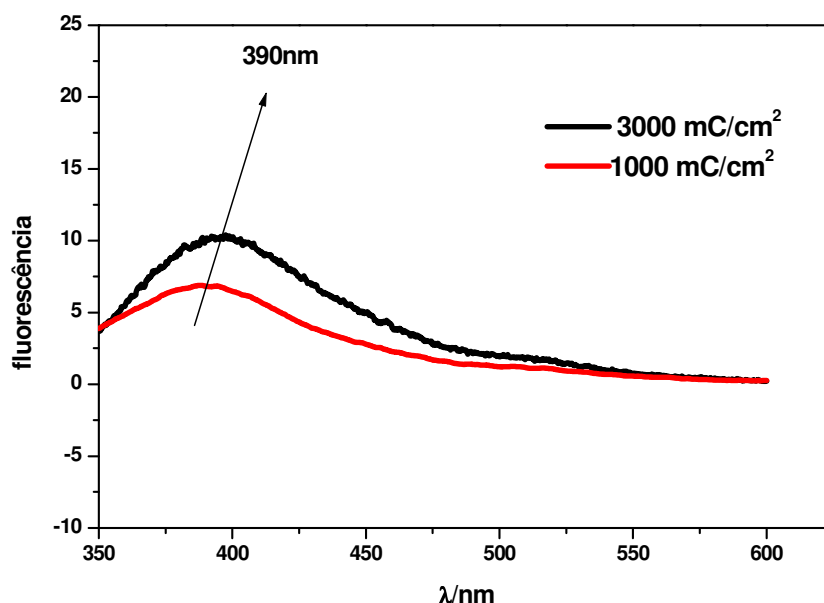


Figura 83. Espectros de fluorescência de filmes de POAF, com diferentes espessuras em função da carga obtida.

12.3. Medidas espectroeletroquímicas

Os polímeros condutores têm por característica possuir mudança de propriedades (coloração e condutividade elétrica) em função do seu estado de oxidação. Essa mudança de coloração é conhecida como eletrocromismo, este é um fenômeno de mudança de propriedades ópticas de um material causada pela aplicação externa de potencial. Foi feito um estudo desta propriedade para filmes de POAF obtidos eletroquimicamente em eletrodos de ITO, usando-se solução de OAF $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$. A formação do filme foi realizada por voltametria cíclica. Na figura 84, têm-se os espectros de U.V. - visível a diferentes potenciais. Estes foram obtidos “*in-situ*”, colocando-se a célula eletroquímica no caminho óptico do espectrofotômetro e a conectando ao potenciostato. Conforme relatado na literatura³² e discutido na seção 4 deste capítulo, o POAF apresenta picos característicos na faixa de 320 e 440 nm. A banda em 440 nm pode também ser atribuída à estrutura de fenoxazina do polímero parcialmente oxidada³².

O filme de POAF apresentou coloração amarelo (quase incolor), quando aplicado um potencial negativo (polímero no estado reduzido) e coloração marrom-claro quando aplicado um potencial positivo (polímero no estado oxidado).

O aumento da absorbância do material, com o aumento do potencial, indica um aumento na condutividade e a mudança de coloração, com o potencial, indica a propriedade de eletrocromismo do polímero.

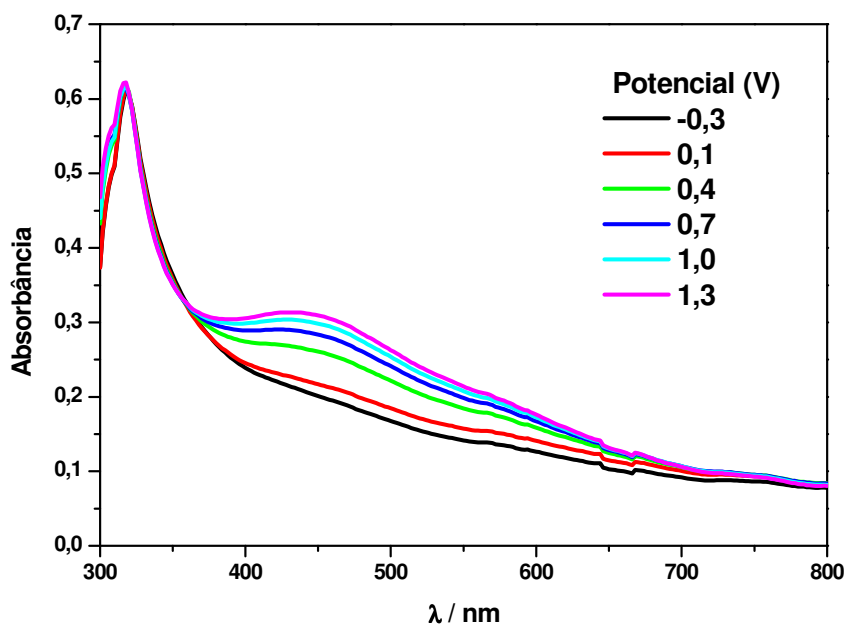


Figura 84. Espectros de absorção do filme de poli(o-aminofenol) em solução H_2SO_4 0,1M em diferentes potenciais, de -0,3 a 1,3 V.

Foi realizada, posteriormente, a polimerização do OAF utilizando-se solução de OAF $0,01 \text{ molL}^{-1}$, e solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$. A formação do filme foi realizada por voltametria cíclica.

Na figura 85 tem-se o espectro de absorção do POAF, em solução eletrolítica de H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, onde se observa além da banda em aproximadamente 440 nm, um ombro em aproximadamente 580 nm. Neste caso, a mudança de coloração do filme de POAF foi de verde pálido, quando aplicado um potencial negativo, para marrom claro quando aplicado um potencial positivo, de acordo com o observado na literatura⁴⁰. Sendo assim, o POAF, na solução

eletrolítica H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, apresenta um maior contraste óptico.

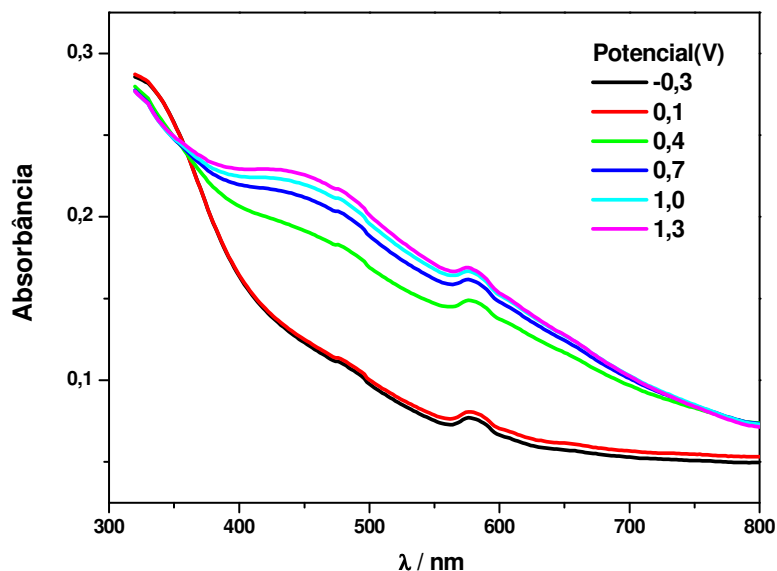


Figura 85. Espectros de absorção do filme de poli(o-aminofenol) em solução H_2SO_4 0,5M, em diferentes potenciais, de -0,3 a 1,3 V.

Na figura 86 são apresentados os espectros de absorção do filme de POAF, em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ molL}^{-1}$ sendo, neste caso, o potencial variado de 1,3 a -0,3 V, ou seja, no sentido de redução do filme. Observou-se que a absorbância em torno de 440 nm decresce indicando a descoloração e diminuição da condutividade do filme. Porém, o filme tem uma certa estabilidade no estado oxidado (entre 1,3 e 0,2 V). Somente em potenciais menores que 0,2 V, há uma diminuição significativa da absorbância do filme, chegando ao estado totalmente reduzido. Também, observou-se uma banda em aproximadamente 550 nm, mais evidente que na figura 93, e deslocada para menor comprimento de onda.

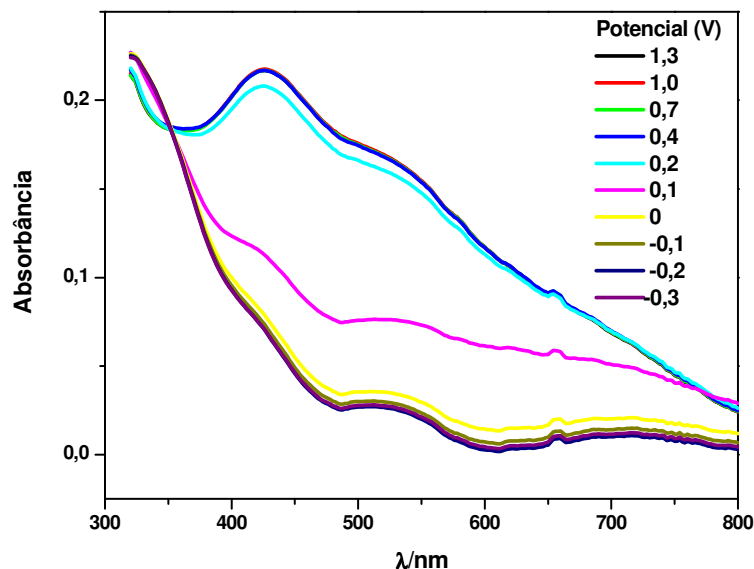


Figura 86. Espectros de absorção do filme de poli(*o*-aminofenol) em solução H_2SO_4 0,5M em diferentes potenciais, de +1,3 a - 0,3 V vs Ag/AgCl.

Para verificar o tempo de resposta óptica do polímero quando se aplicam variações bruscas de potencial, filmes de poli(*o*-aminofenol) foram submetidos a saltos duplos de potencial simultaneamente ao monitoramento do seu espectro de absorção, e assim tem-se a resposta óptica do filme em estudo⁸⁸.

A figura 87 representa o salto duplo de potencial aplicado e a figura 88 representa a resposta de transmitância do POAF em função do tempo (resposta óptica, % $T_{440\text{nm}}$) referente ao salto duplo de potencial (-0,3 e 1,0 V, por 280 s). O comprimento de onda foi fixado em 440 nm, pois a maior diferença do espectro de absorção para o POAF (do estado reduzido para o oxidado) ocorreu aproximadamente neste comprimento.

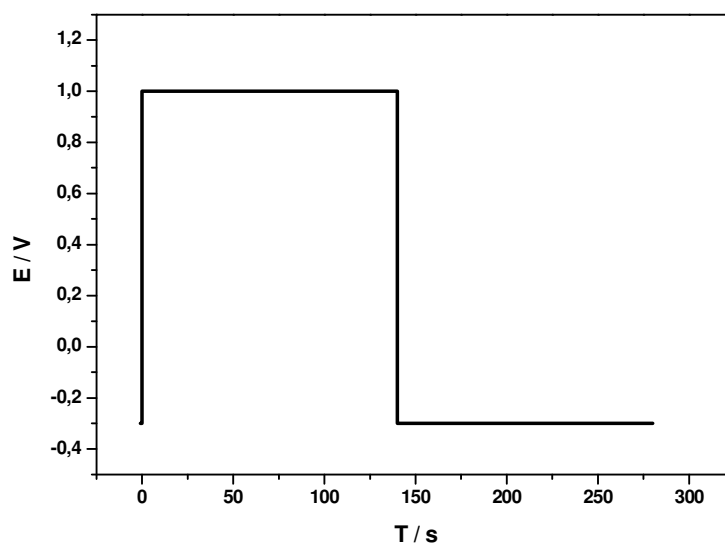
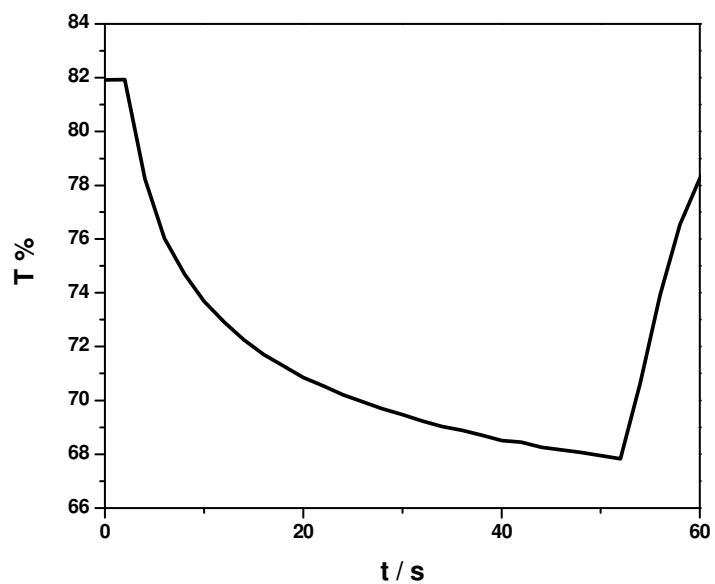


Figura 87. Representação do salto de potencial aplicado.

A figura 88 (a) representa a resposta óptica para o POAF em solução eletrolítica de H_2SO_4 0,5 M, onde se observa uma variação da transmitância de 14%, em 50 s. Na figura 88 (b) tem-se a resposta óptica do POAF em solução eletrolítica de H_2SO_4 0,1 M e nota-se uma variação da transmitância de 12%, em 170 s. Portanto, o tempo de resposta do POAF é mais curto em solução eletrolítica de H_2SO_4 0,5 M. Os resultados indicam que as propriedades eletrocromáticas do POAF são melhores em solução mais ácida.

a



b

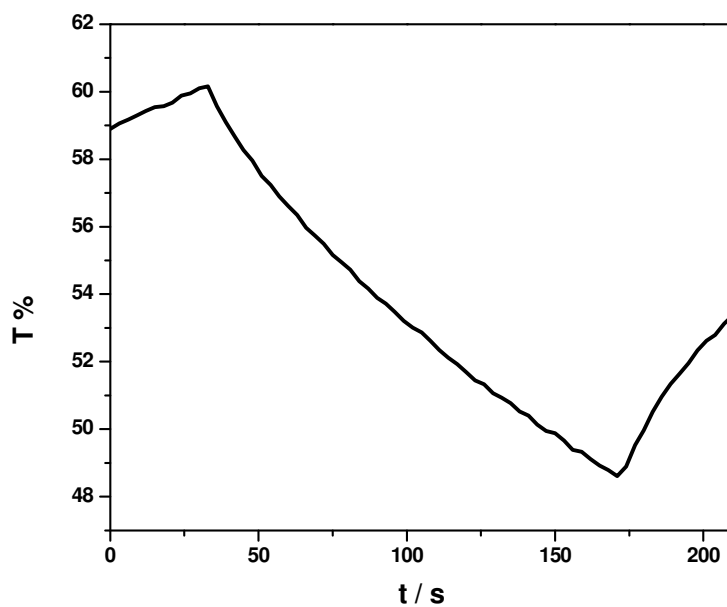


Figura 88. Respostas ópticas (%T_{440nm}) do poli(o-aminofenol) referente ao salto duplo de potencial em experimento de espectrocronoamperometria (a) em solução eletrolítica de H₂SO₄ 0,5 M (b) em solução eletrolítica de H₂SO₄ 0,1 M.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A primeira conclusão que se obteve durante o desenvolvimento deste trabalho foi que a polimerização eletroquímica do OAF é um processo lento, pois grande parte do material formado é solúvel o que dificulta a obtenção de filmes mais espessos que possibilitem sua caracterização e aplicações nos dispositivos propostos. Desse modo, visando à obtenção de filmes mais espessos e homogêneos, foram sintetizados eletroquimicamente, bicamadas de PANI e POAF e do copolímero PANI-POAF, os quais foram caracterizados por diferentes técnicas. Ainda, em relação à síntese eletroquímica do POAF pode-se concluir que a voltametria cíclica a baixas velocidades de varredura de potenciais é uma técnica viável para polimerizar a *o*-aminofenol, apesar de se obter um filme muito fino.

A caracterização por FTIR do pó obtido na polimerização química do OAF e os estudos de voltametria cíclica da água mãe resultante da polimerização química, permitiram inferir sobre a provável formação do intermediário 3 - aminofenoxazona, AFZ, o qual aparece em alguns trabalhos da literatura como o monômero da polimerização eletroquímica.

A formação por voltametria cíclica de bicamadas e copolímeros também foi viável e, observou-se que estes filmes foram mais aderentes e mais espessos, facilitando o processo de caracterizações dos filmes. Pela análise do processo de formação da bicamada de POAF sobre PANI, verificou-se que o POAF forma-se mais rapidamente sobre o filme de PANI do que quando sintetizada como homopolímero, pois a polimerização desta sobre uma camada já condutora de PANI, facilita a polimerização do OAF. Pela análise do processo de formação da bicamada de PANI sobre POAF, verificou-se que o filme de POAF é mais ativo tanto pelo perfil voltamétrico da resposta eletroquímica ser semelhante ao do POAF como pela coloração final da bicamada ser marrom avermelhada como do POAF. Portanto, o estudo das bicamadas mostrou que os filmes formados têm caráter de POAF com

um possível aumento da sua condutividade.

Na síntese potenciodinâmica dos copolímeros PANI-POAF observou-se que a coloração do filme variava com a razão entre os monômeros sendo que na razão de 1:1 os filmes apresentaram coloração marrom, a qual é a cor característica dos filmes de POAF. Para uma concentração menor de OAF do que anilina (razão 10:1) o filme apresentou-se verde escuro, isto é, com características mais próximas às da PANI. Deste modo pode-se concluir que a copolimerização é uma forma mais fácil de obter filmes poliméricos com características variáveis entre um polímero e outro, ou seja, no caso do presente trabalho entre a POAF e a PANI.

A síntese galvanostática de filmes de POAF e copolímeros permitiu diminuir o tempo de síntese, quando comparado com a síntese potenciodinâmica e os mesmos apresentaram um aspecto uniforme e aderente, sobre diferentes substratos (Pt, ITO, TO e FTO). Desse modo, foi possível caracterizar os filmes pelas técnicas de espectroscopia de UV-visível, fluorescência e ressonância paramagnética eletrônica.

As medidas elétricas e as micrografias de força atômica demonstraram que os filmes de copolímeros e POAF poderiam ser utilizados em um dispositivo optoeletrônico (diodo ou de chaveamento), devido ao comportamento das curvas e de sua rugosidade. As medidas de fluorescência, mostraram que o copolímero pode apresentar aplicabilidade em dispositivos emissores de luz, uma vez que este emite na região do violeta-azul com muito maior intensidade que o POAF. As medidas espectroeletroquímicas do filme de POAF indicaram que este possui comportamento eletrocromico, apesar do tempo de resposta ser demasiadamente lento.

Uma vez que já havia sido observado que a razão entre os monômeros influenciava na coloração do filme obtido, no caso da síntese potenciodinâmica, um estudo mais detalhado de como este parâmetro afeta as propriedades do copolímero foi realizado em diferentes razões. Os copolímeros foram obtidos mantendo-se a concentração de anilina constante e variando-se a concentração de *o*-aminofenol. O espectro de UV-visível mais semelhante ao espectro do POAF foi o do copolímero obtido galvanostaticamente, com a concentração de monômeros 0,01 M OAF/ 0,1M ANI. Os copolímeros obtidos potenciodinamicamente possuem

espectros um pouco diferentes do POAF quanto às intensidades das bandas em torno de 300 nm e 460 nm. Tanto os copolímeros dopados como desdopados não apresentam grandes diferenças em seus espectros de U.V. visível. Comparando as respostas voltamétricas do copolímero e da PANI, estas apresentam semelhanças, mas os picos redox do copolímero estão deslocados para potenciais mais negativos, indicando que os processos redox são mais favorecidos, necessitando de menos energia, para a formação do copolímero.

Medidas de EPR para POAF e para os copolímeros, em diversas proporções de monômeros, mostraram sinais radiculares bem definidos, devido à presença de radicais livres sobre a cadeia, indicando uma certa condutividade.

Medidas de XPS e FTIR do POAF e do copolímero ajudaram na caracterização dos filmes quanto às ligações presentes. Conclui-se pelas medidas de XPS que as ligações iminas ocorrem bem pobremente no copolímero, enquanto que as ligações aminas ocorrem em maior proporção no copolímero. O grau de protonação é praticamente o mesmo, tanto para o POAF como para o copolímero. A porcentagem de oxigênio no copolímero é próxima a do POAF, indicando a presença do oxigênio fazendo ligações na estrutura do copolímero, diferente do que ocorre em relação à PANI, onde a pouca porcentagem indica apenas que esta foi oxidada pelo ar. As significativas diferenças entre os percentuais de N1s indicam a formação de um copolímero, com sua cadeia contendo unidades monoméricas de anilina e o-aminofenol.

Pelos espectros de FTIR pode-se verificar a existência de várias ligações no copolímero e no POAF. Estas medidas conjuntamente com todas as outras análises feitas colaboraram para um melhor entendimento das estruturas das cadeias poliméricas obtidas na formação do POAF e do copolímero PANI-POAF.

Portanto, conclui-se que este trabalho obteve sucesso na formação de filmes de POAF e copolímero com espessuras consideráveis quando comparadas com filmes de POAF obtidos por outros autores. Estes filmes foram testados em suas propriedades elétricas, fotoluminescentes e eletrocromáticas indicando que podem apresentar aplicabilidade como fotodiodos, dispositivos reguladores de tensão e dispositivos eletrocromáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KU, C C; LIEPINS, R. **Electrical properties of polymers, chemical principles**. New York, Hanser Publishers, 267 – 285, 1987.
2. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; Mac DIARMAD, A J.; CHIANG, C.K.; HEEGER, J.A. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)X. **J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN.**, v. 16, p. 578-580, 1977.
3. MACDIARMID, A G.; EPSTEIN, A J. **Frontiers in Polymers and Advanced Materials**. New York Plenum Press, 251- 261,1994.
4. SKOTHEIM, T A.. **Handbook of Conducting Polymers**, Marcel Dekker, Nova York, 1986.
5. DIAZ A. F.; KANAZAWA K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. **J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN.**, p.635, 1979.
6. TOURILLON, G. ; GARNIER, F. New electrochemically generated organic conducting polymers, **J. OF ELECTROANALYT. CHEM.**, v. 135, issue 1, p.173-178.1982.
7. NAIWA, H S. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. England, John Wiley & Sons,v.2, 2-3, 415- 416, 457, 458, 470- 471, 506- 507, 548- 549, 741 - 766,1997.
8. SABBATINI, L.; ZAMBONIM, P G. **Surface characterization of advanced polymers**. Alemanha, VCH, 183 – 206, 1993.
9. SALANECK,W R; CLAISEN, D T; SAMUELSEN, E J. **Science and applications of conducting polymers**. USA, Adam Hilger, 35 – 61, 1990.
10. DIAZ A. F.; LOGAN J.A. Electroactive polyaniline films. SHORT COMMUNICATION **J. OF ELECTROANALYT. CHEM.**, v. 111, Issue 1, 25, p. 111-114, 1980.
11. GONÇALVES D; FARIA RC; YONASHIRO M.; BULHÕES, L.O. Electrochemical oxidation of o-aminophenol in aqueous acidic medium: formation of film and soluble products. **J. ELECTROANAL CHEM**, v. 48, 90-99, 2000.
12. ORTEGA, JM Conducting potential range for poly(o-aminophenol).**THIN SOLID FILMS**, v.37, 28-35, 2000.
13. LAMBER, C.M.; GRANDQUIST, C G. **Large- Área Chromogenics : materials and devices for transmittance control**. USA, SPIE Optical Engineering Press, 529,1990.
14. TORRESI, S I C; BÁSSETTO, A N; TRANSFERWTTI, B C. Effect of thickness, chemical nature of dopants and alkyl substituent on absorption bands of polyaniline. **J. SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY**, v.2, 24-29,1998.
15. WONG, C P. **Polymers for eletronic and photonic applications**. London, Academia press, INC, 1993. 510 - 535p.
16. RAO, C N R. **Chemistry of advanced materials** . London, Oxford, 286 – 291, 1993.
17. TAGER,A..**Physical chemistry of polymers**. trad. de D. Sobolev, Rússia, Mr. Publishers Moscovi, 18 -19, 1968.
18. GAZOTTI, W.A.; NOGUEIRA, A.F.; GIROTTI, E.M.; MICARONI, L.; MARTINI, M.; NEVES, S.; DE PAOLI, M-A. “Optical devices based on conductive polymers” in Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Nalwa, H. S (ed), Nova York, v. 10, 2001.

19. FAEZ R.; REIS C; FREITAS P. S.; KOSIMA O. K.; RUGGERI G. e DE PAOLI M.A. Polímeros Condutores, **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, v.11, 2000.
20. BRUCE P.G. Solid State Electrochemistry- Chemistry of Solid State Materials, Cambridge University Press, p. 229-263, 1995.
21. YANG,Y.; LIN,Z. Effects of surface oxide species on the electropolymerization of o-aminophenol on pretreated glassy carbon electrodes. **SYNTHETIC METALS**, v. 78, 111-115, 1996.
22. YANO, J.; KAWAKAMI, H.; YAMASAKI,S.. Potential response of poly (o-aminophenol) film electrode ferric ion. **SYNTHETIC METALS**, v. 102, 1335, 1999.
23. ZHANG, A.Q.; CUI, C.Q.; LEE, J.Y..Metal – polymer interactions in the $\text{Ag}^+ / \text{poly-o-aminophenol}$ system. **J. ELECTROAN. CHEM.**, v. 413, 143-151, 1996.
24. KUDELSSKI, A; BUKOWSKA, J.; JACKOWSKA, K.. Trapping of Cu^{2+} e VO^{2+} ions in conducting polymer matrices – EPR studies. **J. MOLECULAR STRUCTURE**, v.482-483, 291-294, 1999.
25. LOBO, M.J.; MIRANDA, A.J.; FONSECA, J.M.L.; TUÑÓN, P.. Eletrocatalytic detection of nicotiamide coenzymes by poly (o – aminophenol) – and poly (o- phenylenediamine) – modified carbon paste electrodes. **ANALYTICA CHIMICA ACTA**, v.325, 33-42, 1996.
26. GARCIA, MAV.; BLANCO,PT.; IVASKA, A.. A poly(o-aminophenol) modified electrode as an amperimetric hydrogen peroxide biosensor. **ELETROCHIMICA ACTA**, v. 143, n.23, 3533-3539, 1998
27. DAÍ, H-P.; WU, Q-H.; SUN, S-G.; SHIU, K-K.. Eletrochemical quartz crystal microbalance studies on the electropolymerization process of ortho-phenylenediamine in sulfuric acid solutions. **J. ELECTROANAL. CHEM.** v. 456, 47-59, 1998.
28. SRIVASTAVA, R.G.; PANDEYO R.L.; VENKATARAMANI, P.S. Barium Mangante Oxidation in organic synthesis.1. Oxidation of Aromatic primary amines. **INDIAN J. CHEM. 20B** , 995-996, 1981.
29. KUNIMURA, S.; OHSAKA T.; OYAMA, N. Preparation of thin polymeric films on electrode surfaces by electropoymerization of ortho-aminophenol. **MACROMOLECULES**, v. 21, 894-900, 1988.
30. BARBERO, C.; SILBER J.J; SERENO, L.. Formation of a novel electroactive film by electropoymerization ortho-aminophenol - study of its chemical -structure and formation mechanism. **J. ELECTROANAL. CHEM.** v. 263 , 333-352, 1989.
31. ZHANG, A.Q.; CUI, C.Q.; CHEN Y.Z.; LEE, J.Y. Synthesis and electrochromic properties of polyO- aminophenol. **J. ELECTROANAL. CHEM.** v. 373, 115-121, 1994.
32. TUCCERI, R.I.; BARBERO, C.; SILBER, J.J.; SERENO, L.. Spectroelectrochemical study of poly-o-aminophenol. **ELETROCHIM. ACTA** , v. 42, n.6, 919-927, 1997.
33. SALAVAGIONE, H.J.; PARDILLA, J.A.; PÉREZ, J.M.; VÁZQUEZ, J.L.; MORALLÓN, E.; MIRAS, M.C.; BARBERO, C. Study of redox mechanism of poly(o-aminophenol) using in situ techniques: evidenceof two redox process. **J.ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY** , v. 576, 119-145, 2005.
34. NIETO F.J.R.; POSADAS D.; TUCCERI R.I. Effect of the bathing electrolyte concentration on the charge transport process at poly(o-aminophenol) modified electrodes. An ac impedance study. **J ELECTROANAL CHEM**, v. 434, 83-91, 1997.
35. BONFRANCESCHI, A.; CÓRDOBA, A . P.; ZAPATA, S.; TUCCERI, R... Transport across poly(o-aminophenol modified electrodes in contact with media containing redox

- active couples. A study using rotating disc electrode voltammetry. **J. ELECTROANAL. CHEM.**, v. 447, 11-13, 1999.
36. MATTOSO, L.H.C. - Polianilina: síntese, estrutura e propriedades. **QUÍMICA NOVA**, v.19, 388-399, 1996.
 37. MAHJANI, MG; GOBAL, F; JAFARIAN, M. Electrochemical impedance spectroscopy of the poly-o-aminophenol film. **INDIAN J CHEM A** , v. 36, 177-183, 1997
 38. ZOPPI, R.A.; DE PAOLI, M-A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **QUÍMICA NOVA**, v. 16, n. 6., 560-569, 1993.
 39. GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G.M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A.J. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers **NATURE**, v.357, n. 6378, 477-479, 1992.
 40. OHSAKA,T.; KUNUMURA,S.; OYAMA, N. Eletrode kinetics of poly(o-aminophenol) filme prepared by eletro-oxidative polymerization of o-aminophenol and its electrochromic properties. **ELETROCHIM. ACTA**, v 33, n 5, 639-645, 1988.
 41. FANG, Y.; CHEN, S-A.; CHU, M.L. Effect of side-chain length on rectification and photovoltaics characteristics of poly(3-alkylthiophene) Schottky barriers. **SYNTHETIC METALS**, v. 52, .n. 3, 261-272, 1992.
 42. SCHEMID, A.L.; LIRA,L.M.; TORRESI, S.I.C. On the electrochemical and spectroscopic properties of the soluble polyaniline parent copolymer,**ELECTROCHIMICA ACTA**, v.47, 2005-2011, 2002.
 43. SOARES, B.G.; BARRA, G.M.O.; LEYVA, M.E. Obtenção "in situ" de misturas condutoras da eletricidade a base de polianilina. **REVISTA MATÉRIA**, Rio de Janeiro, v.6, n.2, 1 - 10, 2002.
 44. THANNEERMALAI, M.; JEYARAMAN, T.; SIVAKUMAR, C.; WEN, T-C
GOPALAN,A. In situ Uv-visible spectroelectrochemical evidences for the conducting copolymer formation between diphenylamine and *m*-methoxianiline.**SPECTROCHIMICA ACTA PART A**, v. 59, 1937-1950, 2003.
 45. KACZMAREK, H.; CZERWINSKI, W. The influence of polychromatic UV –irradiation on new thiophene copolymers. **J. OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY**, v.146, 207-218, 2002.
 46. SANTHOSH, P.; GOPALAN, A.; VASUDEVAN, T.; WEN, T.-C. Studies on monitoring the composition of the copolymer by cyclic voltammetry and in situ spectroelectrochemical analysis **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v.41, Issue1, 97-105, 2005.
 47. SANTHOSH, P.; GOPALAN, A.; VASUDEVAN, T. In situ UV- visible spectroelectrochemical studies on the copolymerization of diphenylamine with *ortho*-methoxy aniline. **SPECTROCHIMICA ACTA PART A**, v. 59, 1427-1439, 2003.
 48. WEN, T-C.; SIVAKUMAR, C.; GOPALAN,A. In situ spectroelectrochemical evidences for the copolymerization of *o*-toluidine with diphenylamine -4- sulphonic acid by Uv-visible spectroscopy. **SPECTROCHIMICA ACTA PART A**, v 58, 167-177, 2002.
 49. BERTON, A.N.B.; MICARONI, L.; MASCARO, L.H. Caracterização de copolímeros de polianilina-poli(o-aminofenol) formados por diferentes técnicas. XIII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), Araraquara - SP, 571-573, 2002.
 50. Mu, S. Electrochemical copolymerization of aniline and o-aminophenol, **SYNTHETIC METALS**, v.143, 259-268, 2004.
 51. Mu, S. Rechargeable batteries base on poly(aniline-co-*o*-aminophenol) and the

- protonation of the copolymer, **SYNTHETIC METALS**, v.143, 269-275, 2004.
52. GONÇALVES D. **Síntese, caracterização e propriedades de poliaminofenol e polimetoxianilina**. São Carlos, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos (centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, departamento de Química, 1993.
 53. KISSINGER, PT; HEINEMAN, WR. Cyclic voltametry. **J. CHEM EDUCATION**, v.60, p.702-706,1983.
 54. DAMIANI,F.; TATSCH, P.J., X RAYS PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY XPS/ESCA, Campinas, SP, 2000.
 55. MONTEMOR, M. F. ESPECTROSCOPIA DE AUGER /XPS, Instituto Superior Técnico, Lisboa-Portugal, 2002.
 56. MANGRICH, A.S., cadernos de RPE, LABEPR, Departamento de química da UFPR.
 57. ABRAGAM, A; BLEANEY, B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford, 1970.
 58. http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm
 59. KESTENBACH, H.J., Microscopia Eletrônica : Transmissão e Varredura; Curso Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 1994.
 60. PADILHA, A.F.; AMBROZIO, F.F. Técnicas de Análise Micro-estrutural; O-hemus, S.P.
 61. http://www.fis.puc-rio.br/fis_intr/microscopia/AFM.html
 62. ZHAVNERKO, G.K.; STAROVEROV, V.N.; AGABEKOV, V.E.; GALLYAMOV, M.O.; YAMINSKY, I.V.. Interpretation of SPM images of langmuir- blodgett films based on long - chain carboxylic acids .**THIN SOLIDS FILMS**, v. 359, 98-103, 2000.
 63. <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01101/home.html>
 - 64 . <http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/raiosx/raiosx-5.htm>
 65. RODRIGUES, J. A. Apostila: Noções Básicas de Raios-X e suas Aplicações. Ed. Universidade Federal de São Carlos. 16-23, 1978.
 66. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C.; MORRIL, I identificação espectrométrica de compostos orgânicos, quinta edição, Guanabara Koogan, 1
 67. VOGEL, Análise Química Quantitativa, , Rio de Janeiro, 1989.
 68. <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>
 69. EWING, G.W., analytical Instrumentation Handbook, Marcel Dekker Inc., New York, 213,1990.
 70. JENKINS, R.; DEVRIES, J.L. - Practical X-ray spectrometry, Philips Technical Library, 1997.
 71. EWING, G.W., Métodos Instrumentais de Análise Química, McGraw-Hill Book Company, Ed. Edgard Blücher LTDA., , v. 1, 11, 1996.
 72. SKOOG, D.A.; HOLLER, J.; NIEMAN, T. A. Principles of Instrumental Analysis, quinta edição, Ed. Brooks Cole, 849, Philadelphia, 1998.
 73. DANIELS, T., Thermal Analysis, John Wiley e Sons, New York, 1973.
 74. TONIOLO, R., **Efeito de chaveamento da resistência elétrica em dispositivos feitos com poli (5-amino-1naftol)**. Dissertação (Mestrado), Curitiba, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física do Setor de Ciências Exatas, 2000.
 75. HÜMMELGEN, I.A.; VALASKI, R.; ROMAN, L.; MICARONI, L; RIOS, R.C.; MELLO, R.M.Q. Photovoltaics based on thin electrodeposited bilayers of poly(3-methylthiophene and polypyrrole. **PHYS. STATE. SOLID**, v.201, n.5, 842-849, 2004.
 76. AYOUB,S.; DIAS, B.L.; MASCARO,L.H.; MICARONI, L.; GAZZOTTI, W.A. Effect of

- polimerization sequence on the electrochemical properties of polypyrrole/ poly (3-methylthiophene bilayers). **E-POLYMERS**, n 058, 1-14, 2003.
77. MOTHEO, A.J.; PANTOJA, M.F.; VENANCIO, E.C. Effect of monomer ratio in the electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-methoxyaniline). **SOLID STATE IONICS**, v.171, 91-98, 2004.
 78. VENANCIO, E.C; COSTA, C.A.R.; MACHADO S.A.S.; MOTHEO,A.J. AFM study of the initial stages of polyaniline growth on ITO eletrode. **ELETROCHEMISTRY COMMUNICATIONS**, v.3, 229-233, 2001.
 79. GIZ, M.J.; MARANHÃO, S.L.A.; TORRESI, R.M. AFM morphological study of electropolymerized polyaniline films modified by surfactant and large anions. **ELETROCHEMISTRY COMMUNICATIONS**, v.2, 377-381, 2000.
 80. COSTA, C.A.R., RIPPEL,M.M., GALEMBECK,F. Heterogeneidade da capacidade dissipative e do método de Young em superfícies poliméricas : contraste de fase em AFM com contato periódico. **POLÍMEROS**, v. 12, n.3, 2002.
 81. HASIK, M.; BERNASIK, A.; DRELINKIEWICZ, A.; KOWALSKI, K; WENDA, E.; CAMRA, J. XPS studies of nitrogen –containing congated polymers-palladium systems, **SURFACE SCIENCE**, v. 507-510, 916-921, 2002.
 82. BARR, T.L., MODERN ESCA The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1994.
 83. RODRIGUES, P.C.; MURARO, M.; GARCIA, C.M; SOUZA, G.P.; ABBATE, M.; SCHREIMER, W.H.; GOMES, M.A.B. Polyaniline/lignin blends : thermal analysis and XPS. **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 37, 2217-2223, 2001.
 84. LEE,J.Y.; CUI,C.Q., Electrochemical copolymerization of aniline and metanilic acid. **JOURNAL of ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 403, 109-116, 1996.
 85. KRAINSKI, J.L. **Características elétricas de fimes de PECPE e estudo sobre PPV nas técnicas de deposições por centrifugação e Langmuir – Blodgett**. Dissertação (Mestrado), Curitiba, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física do Setor de Ciências Exatas, 2000.
 86. <http://members.tripod.com/huilyrobot/compo/diodos.htm>
 87. ALMEIDA, A.M.; RAMOS, M.M.D.; CORREIA, H.G. Change mobility in conjugated polymer molecules. **COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE**, v.27, 128-132, 2003.
 88. W. A. GAZOTII, **Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interfaces de interesse tecnológico**. Tese (Doutorado). Campinas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química, 1998.

